



Etude des interactions entre Eu(III) et des particules d'alumine en présence d'acides phénoliques

Pauline Moreau

► To cite this version:

Pauline Moreau. Etude des interactions entre Eu(III) et des particules d'alumine en présence d'acides phénoliques. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. <tel-00789479>

HAL Id: tel-00789479

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00789479>

Submitted on 18 Feb 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité: Chimie Physique
Ecole Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre
(ED 388)

Présenté par
Pauline MOREAU

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Etude des interactions entre Eu(III) et des particules d'alumine en présence d'acides phénoliques

Soutenue le 21 novembre 2012, devant le jury :

Pr. Philippe BEHRA
Pr. Michael KUMKE
Pr. Esmâël ALIKHANI
Dr. Grégory LEFEVRE
Dr. Bénédicte PRELOT
Dr. Elisabeth GIBERT-BRUNET
Dr. Sonia COLETTE-MAATOUK
Dr. Pascal REILLER
Pr. Pierre GAREIL

Rapporteur
Rapporteur
Président
Examineur
Examineur
Invité-Correspondant DGA
Encadrant
Encadrant
Directeur de thèse



Sommaire

<i>Introduction Générale</i>	1
<i>Chapitre 1</i>	5
Revue Bibliographique	
<i>Chapitre 2</i>	105
Etude des systèmes ternaires Eu(III)/acides phénoliques/Al ₂ O ₃ par électrophorèse capillaire	
<i>Chapitre 3</i>	127
Etude de la complexation de Eu(III) par des acides phénoliques, apport de la spectroscopie et de la modélisation moléculaire	
<i>Chapitre 4</i>	167
Etude de la sorption des acides parahydroxybenzoïque (4-hydroxybenzoïque) et protocatéchique (3,4-dihydroxybenzoïque) sur l'alumine	
<i>Chapitre 5</i>	203
Influence de la présence de l'acide 2-(N-morpholino)ethanesulfonique (tampon MES) sur la sorption sur l'alumine de l'euporium(III) et des acides parahydroxybenzoïque et vanillique	
<i>Chapitre 6</i>	215
Influence des acides parahydroxybenzoïque (4-hydroxybenzoïque) et protocatéchique (3,4- dihydroxybenzoïque) sur la sorption de Eu(III) sur l'alumine	
<i>Conclusion Générale et Perspectives</i>	247
<i>Annexes</i>	249

INTRODUCTION GENERALE

La volonté de préserver l'environnement et les ressources naturelles pour les générations futures est devenue un enjeu mondial, en raison de la diversité des polluants et des dommages causés sur les milieux naturels. Les tentatives de remédiation des sols pollués passent par la connaissance des propriétés physico-chimiques du polluant et de son devenir dans l'environnement. Notamment, la production d'électricité par les réacteurs nucléaires, les essais d'armes qui ont eu lieu par le passé ou encore des accidents tels que Tchernobyl ou Fukushima peuvent être à l'origine de la présence d'éléments radioactifs dans l'environnement. Parmi ces polluants, se trouvent les actinides trivalents, tels que l'américium(III) ou le curium(III), dont les toxicités chimiques et radiologiques sont importantes. Les risques de propagation de ces polluants dans les sols contaminés et dans les eaux de surface doivent être évalués afin de prendre les mesures adaptées. La migration des radionucléides dépend essentiellement de la capacité de ces éléments à interagir avec les matériaux présents naturellement dans les sols (organiques et inorganiques), de leur solubilité et de leur spéciation en solution (répartition des espèces solubles).

Les réactions aux interfaces jouent un rôle très important dans le devenir des radionucléides dans la géosphère. L'adsorption à la surface des minéraux, la complexation avec des molécules dissoutes et la précipitation constituent l'essentiel des processus. Elles peuvent être des facteurs importants de rétention et dépendent de nombreux paramètres parmi lesquels :

- la concentration en métal ;
- les propriétés du minéral (la surface spécifique, les densités et propriétés acido-basiques des groupes fonctionnels à la surface) ;
- la solution au contact du minéral, qui influe notamment par son pH et sa force ionique, sa composition...

Dans les eaux souterraines, les colloïdes naturels, c'est-à-dire les particules de taille inférieure au micromètre et pouvant rester en suspension sous l'effet de leur mouvement brownien, peuvent être très mobiles, selon les conditions de milieux. De récentes études ont montré que la formation de pseudo-colloïdes d'actinides, dans lesquels le métal est associé à des particules minérales naturelles, peut faciliter la migration des actinides dans les eaux souterraines (Kersting et al. 1999 ; McCarthy et al. 1998 ; Missana et al. 2011; Reiller &

Buckau 2012; Utsunomiya et al. 2009). En effet, si les actinides sont adsorbés sur une phase colloïdale, ils se déplacent avec elle. Ainsi, malgré leur faible solubilité, les actinides peuvent se retrouver à des distances assez lointaines de leur lieu d'émission (Kersting et al. 1999; Utsunomiya et al. 2009). Mais certaines conditions ne sont pas favorables au transport colloïdal (Missana et al. 2011).

Les composés organiques dissous jouent un rôle déterminant sur ces phénomènes de transport (Reiller & Buckau 2012; Utsunomiya et al. 2009 ; Zhao et al. 2011). Certains agents complexants peuvent modifier la spéciation du métal (Alliot et al. 2006 ; Janot et al. 2011; Kaplan et al. 2010; Kowal-Fouchard et al. 2004; Tan et al. 2008). En particulier, les acides phénoliques, couramment présents dans les sols et identifiés comme produits de dégradation de la lignine, peuvent s'adsorber à la surface des oxydes (Borah et al. 2011a; Borah et al. 2011b; Borah et al. 2011c; Guan et al. 2007; Guan et al. 2006; Hidber et al. 1997; Kummert & Stumm 1980; Reiller 2010) et complexer les cations (Marmodée et al. 2009). Ils peuvent soit diminuer la rétention des radionucléides sur les surfaces, par une complexation en milieu aqueux et une compétition avec les surfaces solides, soit augmenter la rétention par des effets synergiques (adsorption d'un complexe mixte métal-complexant sur la surface du minéral) (Alliot et al. 2006; Alliot et al. 2005b; Alliot et al. 2005c).

L'objectif de ce travail est de comprendre les interactions présentes dans des systèmes contenant un cation métallique, des acides organiques et une surface d'oxyde bien définie, afin de connaître la spéciation des polluants cationiques pour évaluer les risques de migration des radionucléides dans les sols contaminés. Les systèmes ne contenant que deux entités sont qualifiés de « binaires », et ceux contenant les trois entités (cation, acide organique, oxyde) sont appelés systèmes « ternaires ».

L'euporium au degré d'oxydation +III est un bon candidat pour de telles études. C'est un produit de fission issu des réacteurs nucléaires, et c'est un analogue des actinides Am(III) et Cm(III). En effet, ces trois éléments possèdent des propriétés physico-chimiques (Kim et al. 1994; Shannon 1976; Xu et al. 2005) et des caractéristiques de sorption sur les oxydes très similaires (Sakuragi et al. 2004). L'euporium naturel présente également l'avantage de ne pas être radioactif et possède en outre de bonnes propriétés spectroscopiques qui permettent de sonder son environnement chimique sans modifier l'équilibre du milieu.

Plusieurs types d'oxydes, représentatifs de ceux existant dans la nature, sont envisageables pour de telles études. Il s'agit principalement des oxydes de fer(III) et d'aluminium. Ces oxydes ont des propriétés physico-chimiques et un comportement

semblable du point de vue de la sorption des lanthanides(III). Notamment, Marmier *et al.* (1997) ont montré que la sorption de l'ytterbium(III) sur l'alumine et l'hématite sont très similaires. Même si les oxydes de fer sont plus répandus, les sites de surface de l'alumine (aluminols) présents dans les argiles non stratifiés ont des caractéristiques très proches des sites surfaciques de l'alumine (Marques Fernandes *et al.* 2010). De plus, à la différence des oxydes de fer, les oxydes d'aluminium ne sont pas colorés et sont particulièrement appropriés pour une étude en Spectroluminescence Laser à Résolution Temporelle (SLRT) (Rabung *et al.* 2000). En effet, il a été montré que les ions Fe(III) absorbent une grande partie du faisceau laser incident et modifient l'émission des lanthanides et actinides tels que Cm(III) et Eu(III) (Claret *et al.* 2005; Rabung *et al.* 2006).

Dans ce manuscrit, après une première partie bibliographique, sera présentée une approche originale pour l'étude de tels systèmes mettant en œuvre l'électrophorèse capillaire. Le chapitre 3 portera sur la détermination des constantes de complexation de Eu(III) par trois acides phénoliques en SLRT, associée à une étude par modélisation moléculaire. Les chapitres 4 et 5 décrivent les paramètres physico-chimiques de l'alumine considérée ainsi que les caractéristiques de sorption des trois acides phénoliques, décrites à l'aide des modèles de complexation de surface. L'influence de l'ajout d'un tampon pour fixer le pH sera détaillée dans le Chapitre 6. Enfin, deux systèmes ternaires, combinant tous les résultats capitalisés au cours des études précédentes, seront analysés dans un dernier chapitre.

CHAPITRE 1

Revue bibliographique

Table des matières

1	Reactions à l'interface oxyde/solution	27
1.1	Description de la sorption par isothermes d'adsorption	28
1.1.1	Isotherme de Langmuir.	28
1.1.2	Isotherme de Freundlich.....	29
1.2	Description de la sorption par les modèles de complexation de surface	30
1.2.1	Modèle de la capacité constante (CCM, Constant Capacitance Model)	30
1.2.2	Modèle de la double couche (DLM, Double Layer Model).....	32
1.3	Caractérisation de l'état de surface des oxydes	34
1.3.1	Déterminations expérimentales des PIE et PESN	35
1.3.1.1	Principe de détermination de la mobilité électrophorétique de particules par zétamétrie	35
1.3.1.2	Détermination du potentiel ζ à partir d'une mesure de mobilité.....	37
1.3.1.3	Titration des particules d'oxyde en suspension, détermination du point de charge nulle (PESN)	39
1.3.1.4	Détermination des paramètres physico-chimiques de l'oxyde à partir des titrages potentiométriques, utilisation du logiciel d'ajustement FITEQL.....	40
1.3.2	Différence entre PIE et PESN	40
1.4	Complexes de surface et dissolution des oxydes	41
1.4.1	Complexes de sphère interne ou de sphère externe.....	42
1.4.2	Dissolution des oxydes en cas de sorption spécifique.....	43
1.4.3	Synthèse sur la caractérisation de l'état de surface des oxydes	43
1.5	Description des oxydes d'aluminium	44
1.5.1	Propriétés physico-chimiques	44
1.5.2	Dissolution des aluminés.....	45
1.5.3	Points de charge nulle	47
1.6	Etude des particules d'oxyde d'aluminium par électrophorèse capillaire (CE)	48

1.7	Propriétés de surface des oxydes, Synthèse.....	50
2	Propriétés et etude de l'euporium.....	50
2.1	Propriétés spectroscopiques de l'euporium(III)	50
2.2	Spectroluminescence Laser à Résolution Temporelle (SLRT)	52
2.2.1	Principe de la SLRT	52
2.2.2	Propriété de luminescence de Eu(III)	54
2.3	Spéciation en présence d'hydroxydes et de carbonates	56
2.4	Propriétés de l'euporium, Synthèse	57
3	Systèmes binaires lanthanides-actinides/oxydes	58
3.1	Système binaire euporium/alumine	58
3.1.1	Isothermes	58
3.1.2	Etude du système binaire par SLRT.....	59
3.1.3	Modélisation.....	60
3.1.4	Etude RMN	60
3.2	Systèmes binaires euporium/hématite	61
3.3	Binaires Cm,Am,La(III)/oxydes d'aluminium et de fer	62
3.4	Sorption de Eu(III), Cm(III) et Am(III) sur les oxydes de fer et d'aluminium : Synthèse.....	63
4	Propriétés et etude des acides phénoliques	63
4.1	Présence des acide phénoliques dans l'environnement	65
4.2	Oxydation des acides phénoliques.....	67
4.2.1	Acide protocatéchique	68
4.2.2	Acide gallique	68
4.3	Etude des acides phenoliques par CE	68
4.4	Propriété des acides phénoliques, Synthèse	69
5	Systèmes binaires Eu(III)/acide carboxylique.....	69
5.1	Complexation de Eu(III) par des acides carboxyliques aliphatiques	69
5.2	Système Eu(III)/Acide aromatique	70
5.3	Complexation des actinides par les acides aromatiques	71
6	Systemes binaires acides phenoliques/oxydes	72
6.1	Sorption d'acides phenoliques sur des échantillons de sols naturels.....	72
6.2	Sorption sur des oxydes simples (fer ou aluminium)	73
6.2.1	Introduction	73
6.2.2	Sorption de l'acide parahydroxybenzoïque.....	74

6.2.3	Sorption de l'acide salicylique	75
6.2.4	Influence des substituants du noyau aromatique	79
6.3	Etude des systèmes binaires acides phenoliques /oxydes, synthèse	83
7	Etude de systèmes ternaires.....	84
7.1	Etude de systèmes ternaires impliquant Eu(III), Am,Cm(III)	84
7.2	Etude élargie de système ternaires, contenant U, La, Cu, Cd et Ni.....	84
7.3	Etude des systèmes ternaires, synthèse.....	85
8	Conclusion.....	86
9	Références	87
10	87
11	Adekola, F., Fedoroff, M., Geckeis, H., Kupcik, T., Lefevre, G., Lutzenkirchen, J., Plaschke, M., Preocanin, T., Rabung, T. & Schild, D. 2011 Characterization of acid-base properties of two gibbsite samples in the context of literature results. <i>Journal of Colloid and Interface Science</i> 354, 306-317.	87
12	Alliot, C., Bion, L., Mercier, F. & Toulhoat, P. 2005a Sorption of aqueous carbonic, acetic, and oxalic acids onto alpha-alumina. <i>Journal of Colloid and Interface Science</i> 287, 444-451.....	87
13	Alliot, C., Bion, L., Mercier, F. & Toulhoat, P. 2006 Effect of aqueous acetic, oxalic, and carbonic acids on the adsorption of europium(III) onto alpha-alumina. <i>Journal of Colloid and Interface Science</i> 298, 573-581.....	87
14	Alliot, C., Bion, L., Mercier, F., Vitorge, P. & Toulhoat, P. 2005b Effect of aqueous acetic, oxalic and carbonic acids on the adsorption of americium onto alpha-alumina. <i>Radiochimica Acta</i> 93, 435-442.	88
15	Alliot, C., Vitorge, P., Bion, L. & Mercier, F. 2005c Effect of aqueous acetic, oxalic and carbonic acids on the adsorption of uranium(VI) onto alpha-alumina. <i>New Journal of Chemistry</i> 29, 1409-1415.	88
16	Aoyagi, N., Toraishi, T., Geipel, G., Hotokezaka, H., Nagasaki, S. & Tanaka, S. 2004 Fluorescence characteristics of complex formation of Europium(III)-salicylate. <i>Radiochimica Acta</i> 92, 589-593.....	88
17	Arnaud, N. & Georges, J. 2000 Influence of pH, surfactant and synergic agent on the luminescent properties of terbium chelated with benzoic acid derivatives in aqueous solutions. <i>Analyst</i> 125, 1487-1490.	88
18	Bargar, J. R., Towle, S. N., Brown, G. E. & Parks, G. A. 1997 XAFS and bond-valence determination of the structures and compositions of surface functional groups and	

- Pb(II) and Co(II) sorption products on single-crystal α -Al₂O₃. *Journal of Colloid and Interface Science* 185, 473-492..... 88
- 19 Barin, I. 1993 *Thermochemical Data for Pure Substances* Basel, Switzerland: Weinheim. 88
- 20 Barkleit, A., Geipel, G., Acker, M., Taut, S. & Bernhard, G. 2011 First fluorescence spectroscopic investigation of Am(III) complexation with an organic carboxylic ligand, pyromellitic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 78, 549-552. 88
- 21 Bedgood, D. R., Bishop, A. G., Prenzler, P. D. & Robards, K. 2005 Analytical approaches to the determination of simple biophenols in forest trees such as Acer (maple), Betula (birch), Coniferus, Eucalyptus, Juniperus (cedar), Picea (spruce) and Quercus (oak). *Analyst* 130, 809-823..... 88
- 22 Beltran, J. L., Sanli, N., Fonrodona, G., Barron, D., Ozkan, G. & Barbosa, J. 2003 Spectrophotometric, potentiometric and chromatographic pK(a) values of polyphenolic acids in water and acetonitrile-water media. *Analytica Chimica Acta* 484, 253-264. 88
- 23 Benitez, F. J., BeltranHeredia, J., Acero, J. L. & Gonzalez, T. 1996 Degradation of protocatechuic acid by two advanced oxidation processes: Ozone/UV radiation and H₂O₂/UV radiation. *Water Research* 30, 1597-1604..... 88
- 24 Berthoud, T., Decambox, P., Kirsch, B., Mauchien, P. & Moulin, C. 1988 Direct uranium trace analysis in plutonium solutions by time-resolved laser-induced spectrofluorimetry. *Analytical Chemistry* 60, 1296-1299..... 89
- 25 Berthoud, T., Decambox, P., Kirsch, B., Mauchien, P. & Moulin, C. 1989 Direct determination of traces of lanthanides ions in aqueous-solutions by laser-induced time-resolved spectrofluorimetry. *Analytica Chimica Acta* 220, 235-241..... 89
- 26 Berthoud, T., Delorme, N., Drin, N., Fleurot, B., Kirsch, B., Mauchien, P. & Moulin, C. 1987 Recent advances in laser spectroscopy for analysis and control in nuclear industries. *Journal de physique*, 765-766..... 89
- 27 Biber, M. V. & Stumm, W. 1994 An in-situ ATR-FTIR study - The surface coordination of salicylic acid on aluminum and iron(III) oxides. *Environmental Science & Technology* 28, 763-768..... 89
- 28 Borah, J. M., Das, M. R. & Mahiuddin, S. 2007 Influence of anions on the adsorption kinetics of salicylate onto alpha-alumina in aqueous medium. *Journal of Colloid and Interface Science* 316, 260-267..... 89

- 29 Borah, J. M., Mahiuddin, S., Sarma, N., Parsons, D. F. & Ninham, B. W. 2011a Specific ion effects on adsorption at the solid/electrolyte interface: A probe into the concentration limit. *Langmuir* 27, 8710-8717. 89
- 30 Borah, J. M., Sarma, J. & Mahiuddin, S. 2011b Adsorption comparison at the alpha-alumina/water interface: 3,4-Dihydroxybenzoic acid vs. catechol. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 387, 50-56..... 89
- 31 Borah, J. M., Sarma, J. & Mahiuddin, S. 2011c Influence of functional groups on the adsorption behaviour of substituted benzoic acids at the alpha-alumina/water interface. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 375, 42-49. 89
- 32 Borges, F., Guimaraes, C., Lima, J. L., Pinto, I. & Reis, S. 2005 Potentiometric studies on the complexation of copper(II) by phenolic acids as discrete ligand models of humic substances. *Talanta* 66, 670-673. 89
- 33 Bradbury, M. H. & Baeyens, B. 2002 Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: Experimental investigations and modelling with cation exchange and surface. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 66, 2325-2334. 89
- 34 Bradbury, M. H. & Baeyens, B. 2009a Sorption modelling on illite. Part I: Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 990-1003..... 90
- 35 Bradbury, M. H. & Baeyens, B. 2009b Sorption modelling on illite. Part II: Actinide sorption and linear free energy relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 1004-1013..... 90
- 36 Breeuwsma, A. & Lyklema, J. 1973 Physical and chemical adsorption of ions in electrical double-layer on hematite (Alpha-Fe₂O₃). *Journal of Colloid and Interface Science* 43, 437-448. 90
- 37 Buerge-Weirich, D., Behra, P. & Sigg, L. 2003 Adsorption of copper, nickel, and cadmium on goethite in the presence of organic ligands. *Aquatic Geochemistry* 9, 65-85. 90
- 38 Bünzli, J.-C. G. 1989 Luminescent probes. In *Lanthanides Probes in Life, Chemical and Earth Science - Theory and Practice* (ed. Elsevier). Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo. 90
- 39 Chauvin, A. S., Comby, S., Song, B., Vandevyver, C. D. B., Thomas, F. & Bünzli, J.-C. G. 2007 A polyoxyethylene-substituted bimetallic europium helicate for luminescent staining of living cells. *Chemistry - A European Journal* 13, 9515-9526. 90

- 40 Choppin, G. R. & Peterman, D. R. 1998 Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews* 174, 283-299. 90
- 41 Choppin, G. R. & Schneide.Jk. 1970 Acetate Complexing By Trivalent Actinide Ions. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 32, 3283-3288. 90
- 42 Claret, F., Schafer, T., Rabung, T., Wolf, M., Bauer, A. & Buckau, G. 2005 Differences in properties and Cm(III) complexation behavior of isolated humic and fulvic acid derived from Opalinus clay and Callovo-Oxfordian argillite. *Applied Geochemistry* 20, 1158-1168..... 90
- 43 Colette, S., Amekraz, B., Madic, C., Berthon, L., Cote, G. & Moulin, C. 2004 Europium(III) interaction with a polyaza-aromatic extractant studied by time-resolved laser-induced luminescence: A thermodynamical approach. *Inorganic Chemistry* 43, 6745-6751..... 90
- 44 Conde, E., Cadahia, E., Garcia-Vallejo, M. C. & de Simon, B. F. 1998 Polyphenolic composition of Quercus suber cork from different Spanish provenances. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46, 3166-3171..... 90
- 45 d'Orlyé, F. 2008 Caractérisation physicochimique par électrophorèse capillaire de nanoparticules magnétiques, anioniques et cationiques : distribution de taille, densité de charge et coefficient de diffusion collectif. Paris: Université Pierre et Marie Curie. 91
- 46 d'Orlyé, F., Varenne, A. & Gareil, P. 2008 Size-based characterization of nanometric cationic maghemite particles using capillary zone electrophoresis. *Electrophoresis* 29, 3768-3778..... 91
- 47 Dalton, B. R., Blum, U. & Weed, S. B. 1989 Differential sorption of exogenously applied Ferulic, p-Coumaric, p-Hydroxybenzoic, and Vanillic acids in soil. *Soil Science Society of America Journal* 53, 757-762..... 91
- 48 Das, M. R., Borah, J. M., Kunz, W., Ninham, B. W. & Mahiuddin, S. 2010 Ion specificity of the zeta potential of alpha-alumina, and of the adsorption of p-hydroxybenzoate at the alpha-alumina-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 344, 482-491. 91
- 49 Das, M. R. & Mahiuddin, S. 2007 The influence of functionality on the adsorption of p-hydroxy benzoate and phthalate at the hematite-electrolyte interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 306, 205-215..... 91

- 50 Das, M. R., Sahu, O. P., Borthakur, P. C. & Mahiuddin, S. 2004 Kinetics and adsorption behaviour of salicylate on alpha-alumina in aqueous medium. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 237, 23-31..... 91
- 51 Davis, J. A., James, R. O. & Leckie, J. O. 1978 Surface ionization and complexation at oxide-water interface .1. Computation of electrical double-layer properties in simple electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science* 63, 480-499..... 91
- 52 Davis, J. A. & Kent, D. B. 1990 Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In *Mineral-Water Interface Geochemistry*, vol. 23 (ed. H. M. F. Jr. & A. F. White). Chelsea, Michigan..... 91
- 53 Decambox, P., Mauchien, P. & Moulin, C. 1989 Direct determination of curium by laser-induced time-resolved spectrofluorimetry. *Radiochimica Acta* 48. 91
- 54 Decambox, P., Mauchien, P. & Moulin, C. 1991 Direct and fast determination of uranium in human urine samples by laser-induced time-resolved spectrofulorimetry. *Applied Spectroscopy* 45, 116-118..... 91
- 55 Duc, M., Adekola, F., Lefevre, G. & Fedoroff, M. 2006 Influence of kinetics on the determination of the surface reactivity of oxide suspensions by acid-base titration. *Journal of Colloid and Interface Science* 303, 49-55. 92
- 56 Ducatte, G. R., Ballou, N. E., Quang, C. Y. & Petersen, S. L. 1996 Separation and characterization of oxide particles by capillary electrophoresis. *Journal of Microcolumn Separations* 8, 403-412. 92
- 57 Erdemgil, F. Z., Sanli, S., Sanli, N., Ozkan, G., Barbosa, J., Guiteras, J. & Beltran, J. L. 2007 Determination of pKa values of some hydroxylated benzoic acids in methanol-water binary mixtures by LC methodology and potentiometry. *Talanta* 72, 489-496..... 92
- 58 Evanko, C. R. & Dzombak, D. A. 1998 Influence of structural features on sorption of NOM-analogue organic acids to goethite. *Environmental Science & Technology* 32, 2846-2855..... 92
- 59 Fan, X. F. & Deng, Y. W. 2002 Separation and identification of aromatic acids in soil and the Everglades sediment samples using solid-phase microextraction followed by capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography A* 979, 417-424. 92
- 60 Fourest, B., Hakem, N. & Guillaumont, R. 1994 Characterization of colloids by measurement of their mobilities. *Radiochimica Acta* 66-7, 173-179..... 92
- 61 Fukuji, T. S., Tonin, F. G. & Tavares, M. F. M. 2010 Optimization of a method for determination of phenolic acids in exotic fruits by capillary electrophoresis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 51, 430-438. 92

- 62 Geiser, L., Henchoz, Y., Galland, A., Carrupt, P. A. & Veuthey, J. L. 2005 Determination of pKa values by capillary zone electrophoresis with a dynamic coating procedure. *Journal of Separation Science* 28, 2374-2380. 92
- 63 Giroux, S., Aury, S., Henry, B. & Rubini, P. 2002 Complexation of lanthanide(III) ions with polyhydroxy carboxylic acids in aqueous solutions. *European Journal Of Inorganic Chemistry*, 1162-1168. 92
- 64 Grenthe, I. 1962 On Stability Of Acetate Glycolate And Thioglycolate Complexes Of Tervalent Europium And Americium. *Acta Chemica Scandinavica* 16, 1695-1712..... 92
- 65 Guan, X.-h., Chen, G.-h. & Shang, C. 2007 ATR-FTIR and XPS study on the structure of complexes formed upon the adsorption of simple organic acids on aluminum hydroxide. *Journal of Environmental Sciences* 19, 438-443. 92
- 66 Guan, X. H., Shang, C. & Chen, G. H. 2006 ATR-FTIR investigation of the role of phenolic groups in the interaction of some NOM model compounds with aluminum hydroxide. *Chemosphere* 65, 2074-2081. 93
- 67 Guillaumont, R., Fanghänel, T., Neck, V., Fuger, J., Palmer, D. A., Grenthe, I. & Rand, M. H. 2003 *Update on the chemical thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*. Amsterdam: ELSEVIER B.V. 93
- 68 Hasegawa, Y., Morita, Y., Hase, M. & Nagata, M. 1989 Complexation of Lanthanoid(III) with substituted benzoic or phenylacetic acids and extraction of these acids. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 62, 1486-1491..... 93
- 69 Hassan, F. A., Ismail, A., Abdulhamid, A. & Azlan, A. 2011 Identification and quantification of phenolic compounds in Bambangan (*Mangifera pajang* Kort.) Peels and their free radical scavenging activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59, 9102-9111..... 93
- 70 Hatzipanayioti, D., Karaliota, A., Kamariotaki, M., Aletras, V. & Petropouleas, P. 2006 Theoretical and spectroscopic investigation of the oxidation and degradation of protocatechuic acid. *Chemical Physics* 325, 341-350..... 93
- 71 Hayes, K. F., Redden, G., Ela, W. & Leckie, J. O. 1991 Surface complexation models - An evaluation of model parameter-estimation using FITEQL and oxide mineral titration data. *Journal of Colloid and Interface Science* 142, 448-469. 93
- 72 Heber, J. 1967 Fluoreszenzlebensdauer und Mehrphononenprozesse in wasserhaltigen Salzen von Eu^{3+} und Tb^{3+} . *Phys. Kondenz. Mater.*, 381-402..... 93
- 73 Henry, D. C. 1931 The Cataphoresis of suspended particles. Part 1: the equation of cataphoresis. *Proceeding of the royal society of London A* 133, 106-129. 93

- 74 Herbelin, A. & Westall, J. 1994 FITEQL. A computer program for determination of chemical equilibrium constant from experimental data Version 4.0. Corvallis, Oregon..... 93
- 75 Hidber, P. C., Graule, T. J. & Gauckler, L. J. 1997 Influence of the dispersant structure on properties of electrostatically stabilized aqueous alumina suspensions. *Journal of the European Ceramic Society* 17, 239-249. 93
- 76 Hohl, H. & Stumm, W. 1976 Interaction of Pb^{2+} with hydrous $\gamma-Al_2O_3$. *Journal of Colloid and Interface Science* 55, 281-288. 93
- 77 Horrocks, W. D., Jr. & Sudnick, D. R. 1979 Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water-molecules. *Journal of the American Chemical Society* 101, 334-340..... 94
- 78 Huang, C. P. & Stumm, W. 1973 Specific adsorption of cations on hydrous $\gamma-Al_2O_3$. *Journal of Colloid and Interface Science* 43, 409-420. 94
- 79 Huang, P. M., Wang, T. S. C., Wang, M. K., Wu, M. H. & Hsu, N. W. 1977 Retention of phenolic acids by non-crystalline hydroxy-Aluminum and hydroxy-Iron compounds and clay-minerals of soils. *Soil Science* 123, 213-219. 94
- 80 Huittinen, N., Rabung, T., Lutzenkirchen, J., Mitchell, S. C., Bickmore, B. R., Lehto, J. & Geckeis, H. 2009 Sorption of Cm(III) and Gd(III) onto gibbsite, $\alpha-Al(OH)_3$: A batch and TRLFS study. *Journal of Colloid and Interface Science* 332, 158-164. 94
- 81 Huittinen, N., Sarv, P. & Lehto, J. 2011 A proton NMR study on the specific sorption of yttrium(III) and europium(III) on gamma-alumina *Journal of Colloid and Interface Science* 361, 252-258. 94
- 82 Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F. J. & Thoenen, T. 2002 Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01. Parkland, FL, USA: NAGRA. 94
- 83 Hurel, C., Marmier, H., Seby, F., Giffaut, E., Bourg, A. C. M. & Fromage, F. 2002 Sorption behaviour of caesium on a bentonite sample. *Radiochimica Acta* 90, 695-698..... 94
- 84 Ishimitsu, T., Hirose, S. & Sakurai, H. 1977 Microscopic acid dissociation constants of 3,4-dihydroxyphenylpropionic acid and related compounds, and 3,4-dihydroxyphenylalanine (Dopa). *Talanta* 24, 555-560. 94
- 85 Jain, A., Yadav, K., Mohapatra, M., Godbole, S. V. & Tomar, B. S. 2009 Spectroscopic investigation on europium complexation with humic acid and its model compounds. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 72, 1122-1126..... 94

- 86 Janot, N. 2011 Influence de la matière organique et des surfaces minérales sur la spéciation des radionucléides en contexte environnemental. In *Institut de Physique du Globe de Paris*, pp. 194. Paris: Université Paris Diderot..... 94
- 87 Janot, N., Benedetti, M. F. & Reiller, P. E. 2011 Colloidal α -Al₂O₃, Europium(III) and Humic substances interactions: A macroscopic and spectroscopic study. *Environmental Science & Technology* 45, 3224-3230..... 94
- 88 Janot, N., Reiller, P. & Benedetti, M. F. Soumise Modelling Eu(III) speciation in a Eu(III)/PAHA/Al₂O₃ ternary system. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*..... 95
- 89 Jara, A. A., Goldberg, S. & Mora, M. L. 2005 Studies of the surface charge of amorphous aluminosilicates using surface complexation models. *Journal of Colloid and Interface Science* 292, 160-170..... 95
- 90 Javor, T. A., Buchberger, W. & Faix, O. 2003 Capillary electrophoretic determination of lignin degradation products obtained by permanganate oxidation. *Analytica Chimica Acta* 484, 181-187. 95
- 91 Jiang, J., Xu, R. K. & Li, S. Z. 2010 Effect of ionic strength and mechanism of Cu(II) adsorption by Goethite and γ -Al₂O₃. *Journal of Chemical and Engineering Data* 55, 5547-5552..... 95
- 92 Johnson, S. B., Yoon, T. H. & Brown, G. E. 2005 Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: 5. Effects of adsorbed natural organic matter analogues on mineral dissolution. *Langmuir* 21, 2811-2821..... 95
- 93 Johnson, S. B., Yoon, T. H., Kocar, B. D. & Brown, G. E. 2004 Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces. 2. Outer-sphere adsorption of maleate and implications for dissolution processes. *Langmuir* 20, 4996-5006. 95
- 94 Jørgensen, C. K. & Judd, B. R. 1964 Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Molecular Physics* 8, 281-290. 95
- 95 Judd, B. R. 1962 Optical Absorption Intensities Of Rare-Earth Ions. *Physical Review* 127, 750-&..... 95
- 96 Kaplan, D. I., Serkiz, S. M. & Allison, J. D. 2010 Europium sorption to sediments in the presence of natural organic matter: A laboratory and modeling study. *Applied Geochemistry* 25, 224-232. 95
- 97 Kersting, A. B., Efur, D. W., Finnegan, D. L., Rokop, D. J., Smith, D. K. & Thompson, J. L. 1999 Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site. *Nature* 397, 56-59. 95

- 98 Kim, J. I., Klenze, R., Wimmer, H., Runde, W. & Hauser, W. 1994 A Study Of The Carbonate Complexation Of Cm-Iii And Eu-Iii By Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy. *Journal Of Alloys And Compounds* 213, 333-340. 95
- 99 Kimura, T. & Kato, Y. 1998 Luminescence study on the inner-sphere hydration number of lanthanide(III) ions in concentrated aqueous salt solutions in fluid and frozen states. *Journal of Alloys and Compounds* 278, 92-97. 96
- 100 Kogel, I. & Zech, W. 1985 The Phenolic-Acid Content Of Cashew Leaves (Anacardium-Occidentale L) And Of The Associated Humus Layer, Senegal. *Geoderma* 35, 119-125. 96
- 101 Kolat, R. S. & Powell, J. E. 1962 Acetate Complexes Of Rare Earth And Several Transition Metal Ions. *Inorganic Chemistry* 1, 293-296. 96
- 102 Kosmulski, M. 2011 The pH-dependent surface charging and points of zero charge V. Update. *Journal Of Colloid And Interface Science* 353, 1-15. 96
- 103 Kowal-Fouchard, A., Drot, R., Simoni, E., Marmier, N., Fromage, F. & Ehrhardt, J. J. 2004 Structural identification of europium(III) adsorption complexes on montmorillonite. *New Journal of Chemistry* 28, 864-869. 96
- 104 Kuke, S., Marmodee, B., Eidner, S., Schilde, U. & Kumke, M. U. 2010 Intramolecular deactivation processes in complexes of salicylic acid or glycolic acid with Eu(III). *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 75, 1333-1340. 96
- 105 Kummert, R. & Stumm, W. 1980 The surface complexation of organic acids on hydrous γ -Al₂O₃. *Journal of Colloid and Interface Science* 75, 373-385. 96
- 106 Kung, K. H. & McBride, M. B. 1989 Coordination complexes of para-hydroxybenzoate on Fe oxides. *Clays and Clay Minerals* 37, 333-340. 96
- 107 Kvasnicka, F., Copikova, J., Sevcik, R., Kratka, J., Syntytsia, A. & Voldrich, M. 2008 Determination of phenolic acids by capillary zone electrophoresis and HPLC. *Central European Journal of Chemistry* 6, 410-418. 96
- 108 Laiti, E., Ohman, L. O., Nordin, J. & Sjoberg, S. 1995 Acid-base properties and phenylphosphonic acid complexation at the aged γ -Al₂O₃ water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 175, 230-238. 96
- 109 Lefevre, G., Duc, M., Lepeut, P., Caplain, R. & Fedoroff, M. 2002 Hydration of γ -alumina in water and its effects on surface reactivity. *Langmuir* 18, 7530-7537. 96
- 110 Lima, D. L. D., Duarte, A. C. & Esteves, V. I. 2007 Optimization of phenolic compounds analysis by capillary electrophoresis. *Talanta* 72, 1404-1409. 96

- 111 Lucas, M. S., Dias, A. A., Bezerra, R. M. & Peres, J. A. 2008 Gallic acid photochemical oxidation as a model compound of winery wastewaters. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 43, 1288-1295..... 97
- 112 Lützenkirchen, J. 1999 The constant capacitance model and variable ionic strength: An evaluation of possible applications and applicability. *Journal of Colloid and Interface Science* 217, 8-18..... 97
- 113 Macero, D. J., Herman, H. B. & Dukat, A. J. 1965 Chronopotentiometric Evidence For Formation Of Europium(3) Acetate Complexes. *Analytical Chemistry* 37, 675-677..... 97
- 114 Manning, P. G. & Monk, C. B. 1962 Solvent Extraction Studies Of Ion Association - Some Europium Complexes. *Transactions of the Faraday Society* 58, 938-941. 97
- 115 Marmier, N., Dumonceau, J. & Fromage, F. 1997 Surface complexation modeling of Yb(III) sorption and desorption on hematite and alumina. *Journal Of Contaminant Hydrology* 26, 159-167. 97
- 116 Marmier, N. & Fromage, F. 1999 Comparing electrostatic and nonelectrostatic surface complexation modeling of the sorption of lanthanum on hematite. *Journal Of Colloid And Interface Science* 212, 252-263. 97
- 117 Marmodée, B., de Klerk, J. S., Ariese, F., Gooijer, C. & Kumke, M. U. 2009 High-resolution steady-state and time-resolved luminescence studies on the complexes of Eu(III) with aromatic or aliphatic carboxylic acids. *Analytica Chimica Acta* 652, 285-294... 97
- 118 Marques-Fernandes, M., Schmidt, M., Stumpf, T., Walther, C., Bosbach, D., Klenze, R. & Fanghänel, T. 2008 Site-selective time-resolved laser-fluorescence spectroscopy of Eu³⁺ in calcite. *Journal of Colloid and Interface Science* 321, 323-331..... 97
- 119 Marques Fernandes, M., Stumpf, T., Baeyens, B., Walther, C. & Bradbury, M. H. 2010 Spectroscopic identification of ternary Cm-carbonate surface complexes. *Environmental Science & Technology* 44, 921-927..... 97
- 120 Masselter, S. M. & Zemmann, A. J. 1995 Influence of buffer electrolyte pH on the migration behavior of phenolic compounds in co-electroosmotic Capillary Electrophoresis. *Journal of Chromatography A* 693, 359-365. 97
- 121 McCarthy, J. F., Sanford, W. E. & Stafford, P. L. 1998 Lanthanide field tracers demonstrate enhanced transport of transuranic radionuclides by natural organic matter. *Environmental Science & Technology* 32, 3901-3906..... 98

- 122 Missana, T., Alonso, U., Albarran, N., Garcia-Gutierrez, M. & Cormenzana, J. L. 2011 Analysis of colloids erosion from the bentonite barrier of high level radioactive waste repository and implications in safety assessment. *Phys. Chem. Earth* 36, 1607-1615. 98
- 123 Montavon, G., Rabung, T., Geckeis, H. & Grambow, B. 2004 Interaction of Eu(III)/Cm(III) with alumina-bound poly(acrylic acid): Sorption, desorption, and spectroscopic studies. *Environmental Science & Technology* 38, 4312-4318. 98
- 124 Motellier, S., Ly, J., Gorgeon, L., Charles, Y., Hainos, D., Meier, P. & Page, J. 2003 Modelling of the ion-exchange properties and indirect determination of the interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo-Oxfordian low-water-content formation. *Applied Geochemistry* 18, 1517-1530. 98
- 125 Moulin, C., Decambox, P. & Mauchien, P. 1991 Determination of curium at 0.1 ng.L-1 levels in a micellar medium by time-resolved laser-induced spectrofluorimetry. *Analytica Chimica Acta* 254. 98
- 126 Moulin, C., Laszak, I., Moulin, V. & Tondre, C. 1998 Time-resolved laser-induced fluorescence as a unique tool for low-level uranium speciation. *Applied Spectroscopy* 52, 528-535. 98
- 127 Moulin, C., Reiller, P., Beaucaire, C. & Lemordant, D. 1993a Time-resolved laser-induced spectrofluorimetry for the study of uranium-anionic surfactant micelle interactions. *Journal of Colloid and Interface Science* 157, 411-417. 98
- 128 Moulin, C., Reiller, P., Beaucaire, C. & Lemordant, D. 1993b Time-resolved laser-induced spectrofluorimetry studies of uranium/sodium dodecyl sulfate interactions. *Applied Spectroscopy* 47, 2172-2174. 98
- 129 Nordstrom, D. K., Plummer, L. N., Langmuir, D., Busenberg, E., May, H. M., Jones, B. F. & Parkhurst, D. L. 1990 Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations. In *Chemical modeling in aqueous systems II* (ed. R. L. Basset & D. Merlchior), pp. 398-413. Washington. 98
- 130 Ofelt, G. S. 1962 Intensities Of Crystal Spectra Of Rare-Earth Ions. *Journal Of Chemical Physics* 37, 511-&. 98
- 131 Öhman, L. O. & Sjöberg, S. 1981 Equilibrium and structural studies of Silicon(IV) and aluminum(III) in aqueous-solution. 1. The formation of ternary mononuclear and polynuclear complexes in the system Al^{3+} -Gallic Acid-OH. A Potentiometric Study In 0.6 M NaCl. *Acta Chemica Scandinavica Series A - Physical and Inorganic Chemistry* 35, 201-212. 99

- 132 Ohshima, H. 1994 A Simple Expression For Henrys Function For The Retardation Effect In Electrophoresis Of Spherical Colloidal Particles. *Journal Of Colloid And Interface Science* 168, 269-271..... 99
- 133 Ozkorucuklu, S. P., Beltran, J. L., Fonrodona, G., Barron, D., Alsancak, G. & Barbosa, J. 2009 Determination of dissociation constants of some hydroxylated benzoic and cinnamic acids in water from mobility and spectroscopic data obtained by CE-DAD. *Journal of Chemical and Engineering Data* 54, 807-811..... 99
- 134 Parks, G. A. 1990 Surface energy and adsorption at mineral/water interfaces: an introduction. In *Mineral-Water Interface Geochemistry*, vol. 23 (ed. H. M. F. Jr. & A. F. White). Chelsea, Michigan..... 99
- 135 Pathak, P. N. & Choppin, G. R. 2007 Effect of complexing anions on europium sorption on suspended silica: a TRLFS study for ternary complex formation. *Radiochimica Acta* 95, 267-273..... 99
- 136 Pepper, S. E., Hull, L. C., Bottenus, B. N. & Clark, S. B. 2006 Adsorption of lanthanum to goethite in the presence of gluconate. *Radiochimica Acta* 94, 229-237. 99
- 137 Petersen, S. L. & Ballou, N. E. 1999 Separation of micrometer-size oxide particles by capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography A* 834, 445-452..... 99
- 138 Plancque, G., Maurice, Y., Moulin, V., Toulhoat, P. & Moulin, C. 2005 On the use of spectroscopic techniques for interaction studies, part I: Complexation between Europium and small organic Ligands. *Applied Spectroscopy* 59, 432-441. 99
- 139 Powell, H. K. J. & Taylor, M. C. 1982 Interactions Of Iron(Ii) And Iron(Iii) With Gallic Acid And Its Homologs - A Potentiometric And Spectrophotometric Study. *Australian Journal Of Chemistry* 35, 739-756..... 99
- 140 Primus, P. A. & Kumke, M. U. 2012 Flash photolysis study of complexes between Salicylic acid and Lanthanide ions in water. *Journal of Physical Chemistry A* 116, 1176-1182..... 99
- 141 Pyell, U. 2010 Characterization of nanoparticles by capillary electromigration separation techniques. *Electrophoresis* 31, 814-831..... 99
- 142 Quang, C., Petersen, S. L., Ducatte, G. R. & Ballou, N. E. 1996 Characterization and separation of inorganic fine particles by capillary electrophoresis with an indifferent electrolyte system. *Journal of Chromatography A* 732, 377-384..... 100
- 143 Rabung, T., Geckeis, H., Kim, J. I. & Beck, H. P. 1998a The influence of anionic ligands on the sorption behaviour of Eu(III) on natural hematite. *Radiochimica Acta* 82, 243-248..... 100

- 144 Rabung, T., Geckeis, H., Kim, J. I. & Beck, H. P. 1998b Sorption of Eu(III) on a natural hematite: Application of a surface complexation model. *Journal of Colloid and Interface Science* 208, 153-161..... 100
- 145 Rabung, T., Geckeis, H., Wang, X. K., Rothe, J., Denecke, M. A., Klenze, R. & Fanghanel, T. 2006 Cm(III) sorption onto γ -Al₂O₃: New insight into sorption mechanisms by time-resolved laser fluorescence spectroscopy and extended X-ray absorption fine structure. *Radiochimica Acta* 94, 609-618. 100
- 146 Rabung, T., Stumpf, T., Geckeis, H., Klenze, R. & Kim, J. I. 2000 Sorption of Am(III) and Eu(III) onto gamma-alumina: experiment and modelling. *Radiochimica Acta* 88, 711-716..... 100
- 147 Reiller, P., Casanova, F. & Moulin, V. 2005 Influence of addition order and contact time on thorium(IV) retention by hematite in the presence of humic acids. *Environmental Science & Technology* 39, 1641-1648..... 100
- 148 Reiller, P., Moulin, C., Beaucaire, C. & D., L. 1994 Dual use of micellar enhanced ultrafiltration and time-resolved laser-induced spectrofluorimetry for the study of uranyl exchange at the surface of alkylsulfate micelles. *Journal of Colloid and Interface Science* 163, 81-86..... 100
- 149 Reiller, P., Moulin, V., Casanova, F. & Dautel, C. 2002 Retention behaviour of humic substances onto mineral surfaces and consequences upon thorium (IV) mobility: case of iron oxides. *Applied Geochemistry* 17, 1551-1562..... 100
- 150 Reiller, P., Moulin, V., Casanova, F. & Dautel, C. 2003 On the study of Th(IV)-humic acid interactions by competition sorption studies with silica and determination of global interaction constants. *Radiochimica Acta* 91, 513-524. 100
- 151 Reiller, P. E. 2010 Bilan prospectif sur l'influence de la complexation par la matière organique sur l'effet accélérateur ou retard du transport des radionucléides: cas de la rétention des substances humiques. Gif Sur Yvette: CEA Saclay. 100
- 152 Reiller, P. E. & Buckau, G. 2012 Impact of humic substances on the geochemical behaviour of radionuclides. In *Radionuclide Behaviour in the Natural Environment: Science, Implications and Lessons for the Nuclear Industry (ISBN 9780857091321)* (ed. C. Poinssot & H. Geckeis): Woodhead Publishing..... 101
- 153 Riffaldi, R., Saviozzi, A. & Leviminzi, R. 1990 Retention of Coumaric acid by soil and its colloidal components. *Water Air and Soil Pollution* 51, 307-314..... 101

- 154 Robie, R. A. & Hemingway, B. S. 1995 Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 Bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures. *US geological Survey Bulletin* 2131, 470..... 101
- 155 Sakuragi, T., Sato, S., Kozaki, T., Mitsugashira, T., Hara, P. & Suzuki, Y. 2004 Am(III) and Eu(III) uptake on hematite in the presence of humic acid. *Radiochimica Acta* 92, 697-702..... 101
- 156 Schindler, P. W. & Kamber, H. R. 1968 Die aciditat von silanolgruppen. *Helvetica Chimica Acta*, 1781-1786. 101
- 157 Schindler, P. W. & Stumm, W. 1987 The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals. In *Aquatic surface chemistry* (ed. W. Stumm), pp. 83-110. New York: John Wiley. 101
- 158 Shannon, R. D. 1976 Revised Effective Ionic-Radii And Systematic Studies Of Interatomic Distances In Halides And Chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* 32, 751-767..... 101
- 159 Shiao, S. Y., Egozy, Y. & Meyer, R. E. 1981 Adsorption Of Cs(I), Sr(II), Eu(III), Co(II) and Cd(II) by Al₂O₃. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 43, 3309-3315... 101
- 160 Sposito, G. 1984 *The surface chemistry of soils*. New York: Oxford University Press. 101
- 161 Sposito, G. 1996 *The environemental chemistry of aluminium* 101
- 162 Stern, O. 1924 *Z. Elektrochem.* 30, 508. 101
- 163 Strobel, B. W. 2001 Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution - a review. *Geoderma* 99, 169-198..... 101
- 164 Stumm, W. 1995 The inner sphere surface complex - A key to understanding surface reactivity. In *Aquatic chemistry - Interfacial and Interspecies processes*, vol. 244 (ed. C. P. Huang, C. R. O'Melia & J. J. Morgan), pp. 1-32. 101
- 165 Stumm, W. & Morgan, J. J. 1996 *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. 102
- 166 Stumpf, T., Bauer, A., Coppin, F. & Kim, J. I. 2001a Time-resolved laser fluorescence spectroscopy study of the sorption of Cm(III) onto smectite and kaolinite. *Environmental Science and Technology* 35, 3691-3694..... 102
- 167 Stumpf, T., Fanghanel, T. & Grenthe, I. 2002 Complexation of trivalent actinide and lanthanide ions by glycolic acid: a TRLFS study. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 3799-3804..... 102

- 168 Stumpf, T., Rabung, T., Klenze, R., Geckeis, H. & Kim, J. I. 2001b Spectroscopic study of Cm(III) sorption onto gamma-alumina. *Journal Of Colloid And Interface Science* 238, 219-224. 102
- 169 Suominen, K., Kitunen, V. & Smolander, A. 2003 Characteristics of dissolved organic matter and phenolic compounds in forest soils under silver birch (*Betula pendula*), Norway spruce (*Picea abies*) and Scots pine (*Pinus sylvestris*). *European Journal of Soil Science* 54, 287-293..... 102
- 170 Supkowski, R. M. & Horrocks, W. D., Jr. 2002 On the determination of the number of water molecules, q, coordinated to europium(III) ions in solution from luminescence decay lifetimes. *Inorganica Chimica Acta* 340, 44-48..... 102
- 171 Surugau, N. & Urban, P. L. 2009 Electrophoretic methods for separation of nanoparticles. *Journal of Separation Science* 32, 1889-1906. 102
- 172 Szekeres, M., Tombacz, E., Ferencz, K. & Dekany, I. 1998 Adsorption of salicylate on alumina surfaces. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 141, 319-325..... 102
- 173 Tan, X. L., Wang, X. K., Geckeis, H. & Rabung, T. 2008 Sorption of Eu(III) on humic acid or fulvic acid bound to hydrous alumina studied by SEM-EDS, XPS, TRLFS, and batch techniques. *Environmental Science & Technology* 42, 6532-6537. 102
- 174 Tao, Z. Y., Li, W. J., Zhang, F. M., Ding, Y. Q. & Yu, Z. 2003 Am(III) adsorption on oxides of aluminium and silicon: effects of humic substances, pH, and ionic strength. *Journal of Colloid and Interface Science* 265, 221-226..... 102
- 175 Tao, Z. Y., Li, W. J., Zhang, F. M. & Han, J. 2006 Adsorption of Am(III) on red earth and natural hematite. *Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry* 268, 563-568. 102
- 176 Thomas, F., Bottero, J. Y. & Cases, J. M. 1989 An experimental study of the adsorption mechanisms of aqueous organic acids on porous aluminas .2. Electrochemical modeling of salicylate adsorption. *Colloids and Surfaces* 37, 281-294..... 103
- 177 Tochiyama, O., Yamazaki, H. & Li, N. 1996 Effect of the concentration of metal ions on their adsorption on various hydrous iron and aluminum oxides. *Journal of Nuclear Science and Technology* 33, 846-851..... 103
- 178 Toraishi, T., Nagasaki, S. & Tanaka, S. 2005 A theoretical study on molecular structure of Eu(III)-salicylate complexes in aqueous system. *Journal Of Molecular Structure-Theochem* 757, 87-97..... 103

- 179 Tulyathan, V., Boulton, R. B. & Singleton, V. L. 1989 Oxygen-uptake by Gallic acid as a model for similar reactions in wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 37, 844-849. 103
- 180 Turkel, N., Aydin, R. & Ozer, U. 1999 Stabilities of complexes of Scandium(III) and Yttrium(III) with salicylic acid. *Turkish Journal Of Chemistry* 23, 249-256. 103
- 181 Utsunomiya, S., Kersting, A. B. & Ewing, R. C. 2009 Groundwater nanoparticles in the far-field at the Nevada test site: Mechanism for radionuclide transport. *Environmental Science & Technology* 43, 1293-1298. 103
- 182 Valeur, B. 2002 *Molecular Fluorescence*. Weinheim. 103
- 183 Vanifatova, N. G., Spivakov, B. Y., Mattusch, J., Franck, U. & Wennrich, R. 2005 Investigation of iron oxide nanoparticles by capillary zone electrophoresis. *Talanta* 66, 605-610. 103
- 184 Vanifatova, N. G., Spivakov, B. Y., Mattusch, J. & Wennrich, R. 2003 Size separation of silica nanospheres by means of capillary zone electrophoresis. *Talanta* 59, 345-353. 103
- 185 Vercouter, T. 2005 Complexes aqueux de lanthanides(III) et actinides(III) avec les ions carbonate et sulfate. Etude thermodynamique par spectrofluorimétrie laser résolue en temps et spectrométrie de masse à ionisation de spray. Evry: Université Evry Val d'Essonne. 103
- 186 Vercouter, T., Amekraz, B., Moulin, C., Griffaut, E. & Vitorge, P. 2005a Sulfate complexation of trivalent lanthanides probed by nanoelectrospray mass spectrometry and time-resolved laser-induced luminescence. *Inorganic Chemistry* 44, 7570-7581. 103
- 187 Vercouter, T., Vitorge, P., Trigoulet, N., Griffaut, E. & Moulin, C. 2005b $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ and the limiting carbonate complexes of other M^{Z+} f-elements in aqueous solutions: a solubility and TRLFS study. *New Journal of Chemistry* 29, 544-553. 104
- 188 Verdes, G., Gout, R. & Castet, S. 1992 Thermodynamic properties of the aluminate ion and of Bayerite, Boehmite, Diaspore And Gibbsite. *European Journal of Mineralogy* 4, 767-792. 104
- 189 Wang, X., Dong, W., Dai, X., Wang, A., Du, J. & Tao, Z. 2000 Sorption and desorption of Eu and Yb on alumina: mechanisms and effect of fulvic acid. *Applied Radiation and Isotopes* 52, 165-173. 104
- 190 Wang, Z. M., van de Burgt, L. J. & Choppin, G. R. 1999 Spectroscopic study of lanthanide(III) complexes with carboxylic acids. *Inorganica Chimica Acta* 293, 167-177. . 104

191	Wiersema, P. H., Loeb, A. L. & Overbeek, J. T. 1966 Calculation of electrophoretic mobility of a spherical colloid particle. <i>Journal of Colloid and Interface Science</i> 22, 78-99.	104
192	Wood, S. A. 1993 The aqueous geochemistry of the rare-earth elements - Critical stability constants for complexes with simple carboxylic acids at 25-degrees-C and 1-bar and their application to nuclear waste management. <i>Engineering Geology</i> 34, 229-259.	104
193	Xu, D., Ning, Q. L., Zhou, X., Chen, C. L., Tan, X. L., Wu, A. D. & Wang, X. 2005 Sorption and desorption of Eu(III) on alumina. <i>Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry</i> 266, 419-424.	104
194	Yost, E. C., Tejedortejedor, M. I. & Anderson, M. A. 1990 In situ CIR-FTIR characterization of Salicylate complexes at the Goethite aqueous-solution interface. <i>Environmental Science & Technology</i> 24, 822-828.	104
195	Zhao, P. H., Zavarin, M., Leif, R. N., Powell, B. A., Singleton, M. J., Lindvall, R. E. & Kersting, A. B. 2011 Mobilization of actinides by dissolved organic compounds at the Nevada Test Site. <i>Applied Geochemistry</i> 26, 308-318.	104
196	104
197	104

Liste des figures

Figure I-1 : Exemple d'isotherme de Langmuir	29
Figure I-2 : Représentation des différentes isothermes (extrait de Stumm & Morgan 1996).....	30
Figure I-3 : Evolution du potentiel (ψ_0) et de la charge de surface (σ) dans le cadre du modèle CCM.	31
Figure I-4: Description de la distribution des ions autour d'une particule chargée	32
Figure I-5 : Modèle de la double couche à une distance de quelques κ^{-1} de la surface chargée.....	33
Figure I-6 : Evolution du potentiel (ψ) et de la charge de surface (σ) dans le cadre du modèle DLM, $\log^{\text{int}}K_1$ = -9 et $\log^{\text{int}}K_2 = -10$	34
Figure I-7 : Principe de l'électrophorèse.....	36
Figure I-8 : Variation de la mobilité électrophorétique d'une particule sphérique dans un électrolyte symétrique en fonction du produit κR . Les isopotentiels sont matérialisées en trait plein (extrait de Pyell 2010).	38
Figure I-9 : Comparaison de la solubilité de différentes phases d'alumine en fonction du pH : $C_{\text{alumine initiale}} =$ $0,5 \text{ g.L}^{-1}$; $I = 10 \text{ mM NaCl}$	45
Figure I-10 : Diagramme de Jablonski des niveaux d'énergie de Eu(III)	51
Figure I-11: Diagramme des niveaux d'énergie d'une molécule et transitions électroniques.....	52
Figure I-12 : Principe de la résolution temporelle.....	53
Figure I-13 : Niveaux d'énergie de l'ion aquo $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$	55
Figure I-14 : Spéciation de Eu(III) en système ouvert, en prenant en compte les ions hydroxyde et carbonate dont les constantes de formation sont données dans le Tableau I-3. La concentration en Eu(III) total est fixée à 10^{-5} (a) et 10^{-6} (b) mol.L^{-1} , $P(\text{CO}_2) = 10^{-3,5} \text{ atm}$, $I = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$	56
Figure I-15 : Etude de la réversibilité de la sorption de Eu(III) sur l'alumine pour trois valeurs de pH (de haut en bas: 4,4 ; 4,6 ; 5,7) (extrait de Wang et al. 2000).....	59
Figure I-16 : Schématisation des 5 groupes hydroxyle définis par le modèle de Knözinger & Rathnasamy (issu de Huittinen et al. 2011).	61
Figure I-17 : Concentrations en acides phénoliques les plus abondants dans les couches d'humus prélevées sous trois espèces d'arbres (de gauche à droite: bouleau, épicéa, pin) (extrait de Suominen et al. 2003).....	66
Figure I-18 : Composés phénoliques identifiés dans un extrait de mangue sauvage par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse avec ionisation par électronebulisation; abondance relative des différents composés (extrait de Hassan et al. 2011).....	67
Figure I-19 : Structures possibles pour les complexes de surface entre le salicylate et les oxydes- (extrait de Biber & Stumm 1994).....	73

Figure I-20 : Corrélation entre la formation de complexes en solution entre Al^{3+} et les composés organiques (abscisses), et de complexes de surface entre l'alumine et les composés organiques (ordonnées) (extrait de Kummert & Stumm 1980)	76
Figure I-21 : Schéma des différents complexes envisagés et valeurs des constantes (extrait de Kummert & Stumm 1980).....	77
Figure I-22 : Evolution de la quantité d'acide sorbée sur l'alumine- α en fonction du pH pour 3 acide hydroxybenzoïques (extrait de Hidber et al. 1997).	79
Figure I-23 : Résumé des différentes structures des complexes formés entre un hydroxyde d'aluminium et des acides dihydroxybenzoïques, de haut en bas et de gauche à droite : acide 2,6-dihydroxybenzoïque (2,6-DHBA) ; 2,5-dihydroxybenzoïque (2,5-DHBA) ; 2,3-dihydroxybenzoïque (2,3-DHBA) ; 3,5-dihydroxybenzoïque (3,5-DHBA) et 3,4-dihydroxybenzoïque (3,4-DHBA) (extrait de Guan et al. 2006)	80
Figure I-24 : Corrélation entre le pKa du groupement carboxylique des acides et la quantité d'acide sorbée à la surface de l'alumine à pH 6 (extrait de Guan et al. 2006).....	81
Figure I-25 : Influence de la position des groupements phénoliques sur la sorption des l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque, 2,3-dihydroxybenzoïque et 2,5-dihydroxybenzoïque sur l'alumine- α (extrait de Hidber et al. 1997)	81
Figure I-26 : Configurations possibles pour la sorption des acides 3,4-DHBA et 2,3-DHBA mettant en évidence des interactions répulsives entre la surface et l'acide dans le cas de 2,3-DHBA	82
Figure I-27 : Evolution de la quantité d'acide sorbée, en fonction du pH, sur l'alumine- α lorsque le nombre de groupements phénoliques augmente (extrait de Hidber et al. 1997)	83
Figure I-28 : Schéma présentant la méthode analytique mise en place au cours de la thèse	87

Liste des tableaux

Tableau I-1: Présentation des oxydes d'aluminium les plus fréquemment rencontrés et constantes de dissolution (K_{diss}).....	44
Tableau I-2: PESN et PIE d'oxydes d'aluminium (Pot : potentiométrie, Zeta : zétamétrie).....	47
Tableau I-3: Constantes thermodynamiques de Eu(III) en prenant en compte les complexes et solides hydroxyde et carbonate. Les constantes sont données à dilution infinie (extrait de Hummel et al. 2002) (sauf ^a : issue de (Vercouter 2005), ramenée à dilution infinie).....	57
Tableau I- 4 : Caractéristique de 5 acides phénoliques	64
Tableau I-5: constantes de complexation obtenues par différents auteurs pour le complexe 1:1 Eu(III)/acide Salicylique.....	71

1 REACTIONS A L'INTERFACE OXYDE/SOLUTION

Les hydroxydes et oxydes d'aluminium (alumine, ^{*} gibbsite, [†] bayerite, [‡] boehmite[§]), de fer (ferrihydrite, ^{**} goethite, ^{††} hématite^{‡‡}), de manganèse et de silicium (silice, quartz) présentent un intérêt dans le domaine de la migration des radionucléides car ce sont des phases très répandues qui possèdent de grandes capacités d'adsorption (Tochiyama et al. 1996).

L'adsorption d'une molécule sur un oxyde peut être décrite en termes d'isothermes, qui montrent la relation entre l'activité (ou la concentration) du ligand (ou espèce adsorbée) en solution et la quantité de matière adsorbée sur le substrat qui reflètent la loi d'action de masse (Stumm & Morgan 1996). Les isothermes de Langmuir et de Freundlich en sont deux exemples qui seront détaillés dans cette partie.

Des descriptions plus complexes prennent en compte la charge électrique de l'oxyde qui se développe à la surface de celui-ci lorsqu'il est mis en suspension. Cette charge surfacique modifie la distribution des ions à proximité et le potentiel électrostatique varie progressivement de la surface de l'oxyde jusqu'au cœur de la solution électrolytique. Deux principaux modèles, incluant ou non des termes électrostatiques, sont utilisés pour décrire les interactions entre des oxydes et des molécules organiques ou des ions: les modèles d'échanges d'ions (MEI) et les modèles de complexation de surface (MCS). Les principales différences entre ces modèles MEI et MCS sont les définitions de la charge de l'oxyde et des échanges qui ont lieu à l'interface. Le référentiel n'est pas le même pour ces deux types de modèles. Dans les MCS, on considère que la surface possède un nombre fini de sites, généralement amphotères donc capables de libérer ou de fixer des protons, et impliqués dans les réactions de complexation ou d'échange de ligands. Les échanges de protons ou d'ions qui ont lieu entre la surface et la solution sont localisés sur les sites de surface. Les ions fixés à la surface font partie de la surface et en modifient la charge, tandis que les contre-ions ne font pas partie de la surface. La fixation et la libération des ions se fait avec un transfert de charge entre la surface et la solution. Ainsi les phases liquide et solide ne sont ni homogènes, ni électriquement neutre. Ceci est une grande différence avec les MEI où la surface et la solution

^{*} $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

[†] $\text{Al}(\text{OH})_3$

[‡] $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$

[§] $\gamma\text{-AlOOH}$

^{**} $\text{Fe}(\text{OH})_3$

^{††} $\alpha\text{-FeOOH}$

^{‡‡} $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

sont considérées comme des phases homogènes et électriquement neutres (Motellier et al. 2003). De plus, dans les MCS, il existe une différence de potentiel entre la surface et la solution électrolytique. Plusieurs descriptions théoriques existent pour décrire cette interface solide-solution, du plus simple au plus élaboré : les modèles sans terme électrostatique, à capacité constante, de la double couche diffuse et de la triple couche.

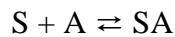
Le choix du modèle dépend du système à décrire et des objectifs du travail. Dans cette étude, nous utiliserons les modèles de complexation de surface et l'interface sera décrite avec le modèle de la capacité constante (Constant Capacitance Model, CCM) et le modèle de la double couche (Double Layer Model, DLM). Les raisons de ces choix seront développées dans le cours du document.

1.1 DESCRIPTION DE LA SORPTION PAR ISOTHERMES D'ADSORPTION

1.1.1 Isotherme de Langmuir.

La modélisation de l'adsorption d'une espèce sur une surface nécessite de faire plusieurs hypothèses. La plus simple est de supposer une occupation des sites (S) de surface de l'oxyde par le ligand (A) présent en solution avec une stœchiométrie 1:1.

L'utilisation de la loi d'action de masse donne :



où S est le site de surface sur l'oxyde, A est le ligand en solution, SA est l'espèce adsorbée sur les sites de surface.

En supposant que les activités des espèces sont proportionnelles à leurs concentrations, on obtient la constante pour l'équilibre :

$$\frac{[SA]}{[S][A]} = K_{ads} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right)$$

La concentration de sites de surface $[S_T]$ est donnée par :

$$[S_T] = [S] + [SA]$$

Il en sort alors :

$$[SA] = [S_T] \frac{K_{ads} [A]_{tot}}{1 + K_{ads} [A]_{tot}}$$

Puis en définissant Γ comme la quantité de ligand sorbé par unité de surface et Γ_{\max} comme la quantité maximale de ligand sorbé par unité de surface, on obtient

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K_{\text{ads}} [A]}{1 + K_{\text{ads}} [A]}$$

Les conditions pour que l'équation de Langmuir soit valide sont les suivantes :

- on suppose la formation d'une seule couche de ligand à la surface de l'oxyde ;
- tous les sites sont de même énergie.

En traçant Γ en fonction de $[A]$, on obtient une isotherme de Langmuir dont un exemple est représenté sur la Figure I-1.

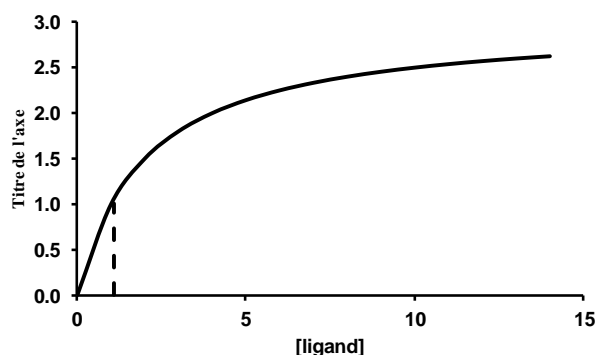


Figure I-1 : Exemple d'isotherme de Langmuir

1.1.2 Isotherme de Freundlich

Dans certains cas, notamment avec des ions inorganiques, il n'est pas possible de décrire la sorption avec une isotherme de Langmuir. Pour pallier ce problème, on peut faire intervenir un modèle multi-sites. Ainsi, dans le modèle de Freundlich, on peut décrire la sorption selon :

$$\Gamma = m[A]^n$$

où m est la constante de Freundlich et n une mesure de la non linéarité.

La Figure I-2 présente les différences entre les isothermes

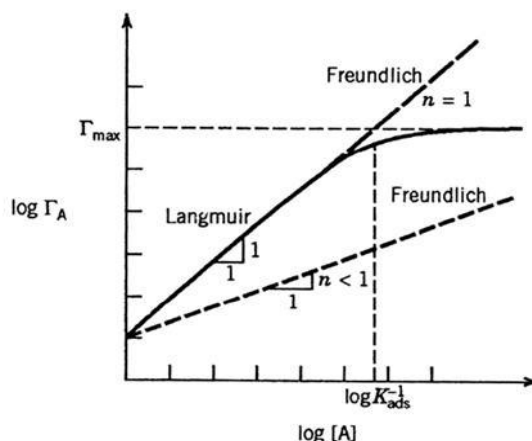
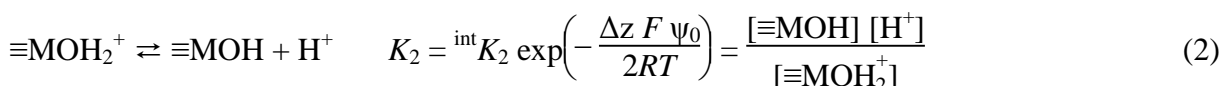
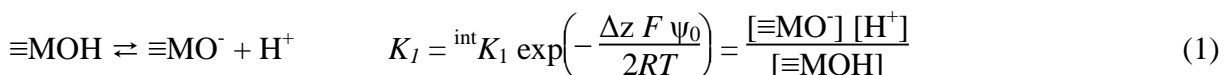


Figure I-2 : Représentation des différentes isothermes (extrait de Stumm & Morgan 1996)

1.2 DESCRIPTION DE LA SORPTION PAR LES MODELES DE COMPLEXATION DE SURFACE

Dans le cadre des modèles de complexation de surface, les groupes hydroxyles M-OH à la surface des oxydes sont considérés comme amphotères. Ces groupes subissent alors, en fonction du pH, une protonation pour former des espèces MOH_2^+ et conduire à une charge de surface positive, et une déprotonation pour former MO^- et induire une charge de surface négative.



La différence entre les différents modèles vient de la représentation du potentiel ψ .

1.2.1 Modèle de la capacité constante (CCM, Constant Capacitance Model)

Le modèle CCM est la description la plus simple de l'interface. Il a été développé depuis les années 1970 successivement par Schindler & Kamber (1968), Hohl & Stumm (1976), Sposito (1984) et Schindler & Stumm (1987). Dans ce modèle, le potentiel varie de façon linéaire entre la surface de l'oxyde et la solution électrolytique. La charge σ peut donc s'écrire

$$\sigma = C \psi_0$$

où C est la capacitance (F.m^{-2}) du système. Elle varie avec la force ionique du milieu.

Seulement quatre paramètres sont nécessaires pour décrire un oxyde avec le modèle CCM :

- la valeur de la capacitance ;
- la densité de sites ;
- les constantes acido-basiques K_1 et K_2 des équations (1) et (2).

En théorie, ce modèle est applicable uniquement pour des systèmes où la force ionique est élevée (Lützenkirchen 1999), généralement supérieure à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. En effet, une double couche organisée de solution électrolytique autour de l'oxyde a été mise en évidence pour les faibles forces ioniques ($I < 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) (Lützenkirchen 1999). Cependant, moyennant certaines précautions, ce modèle peut être appliqué dans des cas où la force ionique est plus faible (Hayes et al. 1991 ; Hurel et al. 2002; Lützenkirchen 1999; Rabung et al. 1998b). Rabung *et al.* (1998b) ont utilisé le modèle CCM avec $I = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ pour déterminer les paramètres physico-chimiques de l'oxyde. Hayes (1991) explique qu'en général, le modèle CCM ne converge pas pour des valeurs de $C < 0,6 \text{ F.m}^{-2}$ pour des titrages d' Al_2O_3 réalisés avec des forces ioniques variables de 5 mmol.L^{-1} à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Dans la plupart des cas, à faible force ionique, la courbe de titrage d'un oxyde, par un acide fort ou une base forte, a une forme de S et n'est pas linéaire autour du point de charge nulle ce qui ne permet pas l'utilisation du modèle de CCM (Lützenkirchen 1999). En revanche, lorsque la relation charge/pH est linéaire, l'utilisation d'une capacité constante pour décrire l'interface est plus justifiée et le modèle CCM devient applicable (Lützenkirchen 1999).

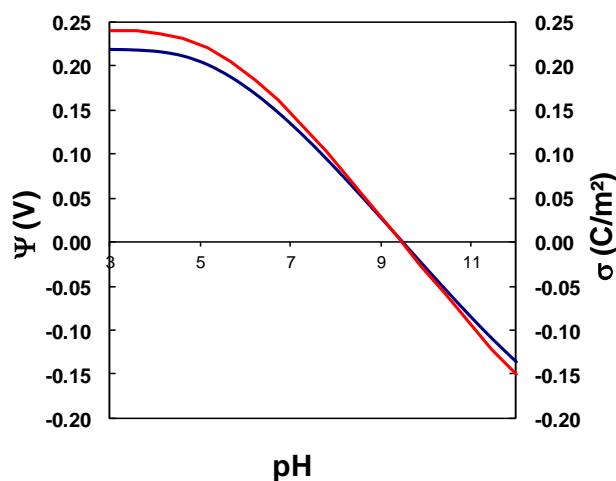


Figure I-3 : Evolution du potentiel (ψ_0) et de la charge de surface (σ) dans le cadre du modèle CCM.

1.2.2 Modèle de la double couche (DLM, Double Layer Model)

Le modèle de la double couche est très utilisé pour décrire la surface des oxydes lorsque la force ionique n'est pas très élevée. Il a été introduit par Stern (1924). La Figure I-4 schématise le modèle de Stern qui permet de décrire la double couche au sein de laquelle le potentiel passe de la valeur à la surface de l'oxyde jusqu'au au cœur de la solution électrolytique. Ainsi, dans « la couche compacte » ou « couche de Stern », seuls des ions de signe opposé à la charge de surface de l'oxyde sont présents. Leur interaction avec la surface est forte et ils perdent partiellement ou totalement leur sphère d'hydratation. Au sein de la couche compacte, le potentiel varie de façon linéaire entre le potentiel de surface et un plan appelé « plan externe de Helmholtz » ou « plan de Stern ». Dans la « couche diffuse », les ions sont solvatés et la distribution des contre-ions et des co-ions, soumis à l'agitation thermique, est régie par des interactions électrostatiques.

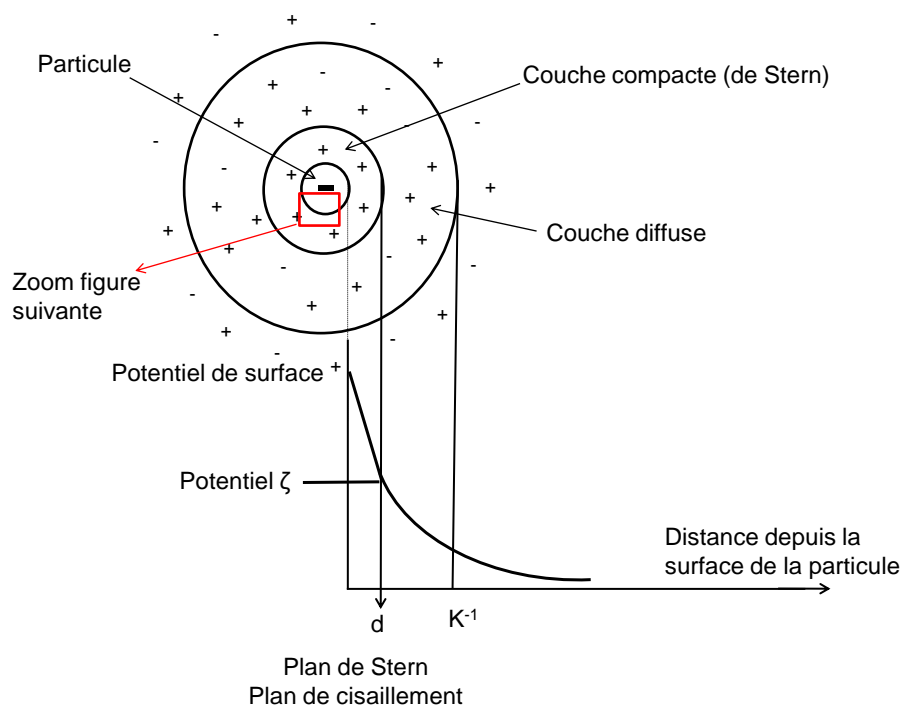


Figure I-4: Description de la distribution des ions autour d'une particule chargée

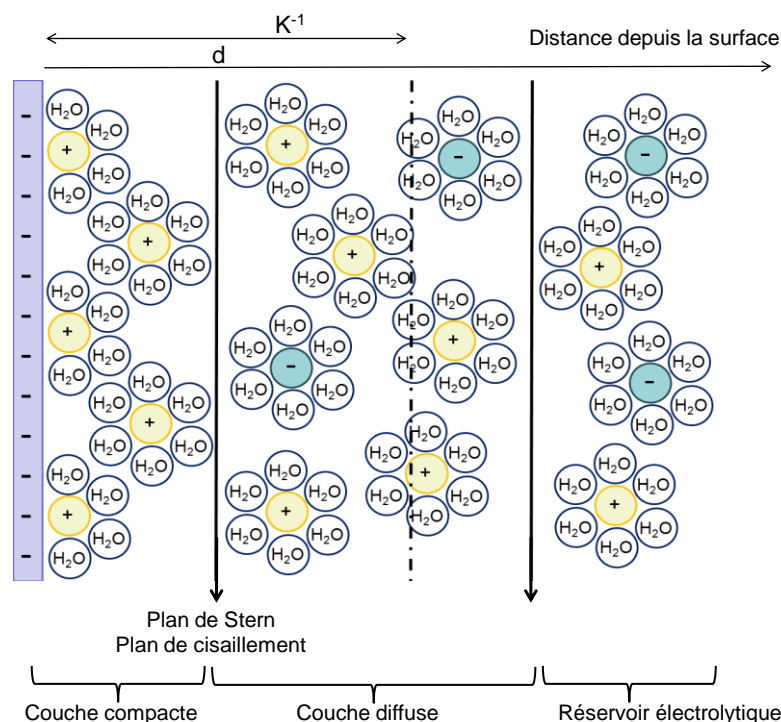


Figure I-5 : Modèle de la double couche à une distance de quelques κ^{-1} de la surface chargée

On appelle « longueur de Debye » (notée κ^{-1} , équation 3), la longueur sur laquelle les ions présents en solution font écran au champ électrique généré par la surface chargée, de telle façon que sur la distance κ^{-1} , le potentiel décroît de $e = \ln(10)$. On assimile souvent la longueur de Debye à l'épaisseur caractéristique de la double couche électrique (comprenant les couches compacte et diffuse) bien que la couche diffuse s'étende au-delà de κ^{-1} .

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_R k T}{e^2 N_A \sum c_i^\infty z_i^2} \right)^{1/2} \approx \kappa^{-1} = \frac{0,304}{\sqrt{I}} \text{ (en nm) dans l'eau à } 25^\circ\text{C} \quad (3)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide ($8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), ϵ_R la constante diélectrique du milieu, k la constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), T la température absolue (K), N_A le nombre d'Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), e la charge élémentaire de l'électron ($1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$), c_i^∞ la concentration de l'ion i au cœur de la solution électrolytique ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), z_i la valence de l'ion i , et I la force ionique de l'électrolyte ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

L'utilisation du modèle DLM et des mesures de mobilité de particules sous l'effet d'un champ électrique permettent d'estimer le potentiel à la surface de la particule. En effet, il n'est pas possible de le mesurer directement en raison de la présence d'ions adsorbés à la surface. Cependant, lorsque la particule se déplace dans un champ électrique, en milieu aqueux, une partie des ions lui reste liée et se déplace avec elle. Une mesure de la mobilité électrophorétique de la particule permet d'accéder à sa charge apparente, au niveau d'un plan

appelé « plan de cisaillement hydrodynamique ». Ce plan sépare la phase qui s'écoule de celle qui reste au niveau de la particule. La somme de la charge des ions liés et de la charge de surface donne la « charge apparente » de la particule. Par définition, le potentiel ζ est le potentiel au niveau du plan de cisaillement. La position de ce plan de cisaillement n'est pas fixe car elle dépend de la composition du milieu dans lequel se trouve la particule. Il est courant d'assimiler le potentiel au plan de Stern et le potentiel ζ . De façon plus simple, le potentiel ζ est le potentiel qui existe à l'interface des couches compacte et diffuse. Il est un bon indicateur de la stabilité colloïdale d'une suspension. Si le potentiel ζ de deux particules de même signe est élevé, les répulsions sont suffisamment importantes pour éviter le rapprochement des particules et donc leur agrégation. Les propriétés de surface des particules sont gouvernées, outre par la nature de l'oxyde, par les effets de pH, et dans une moindre mesure, par la force ionique (d'Orlyé 2008).

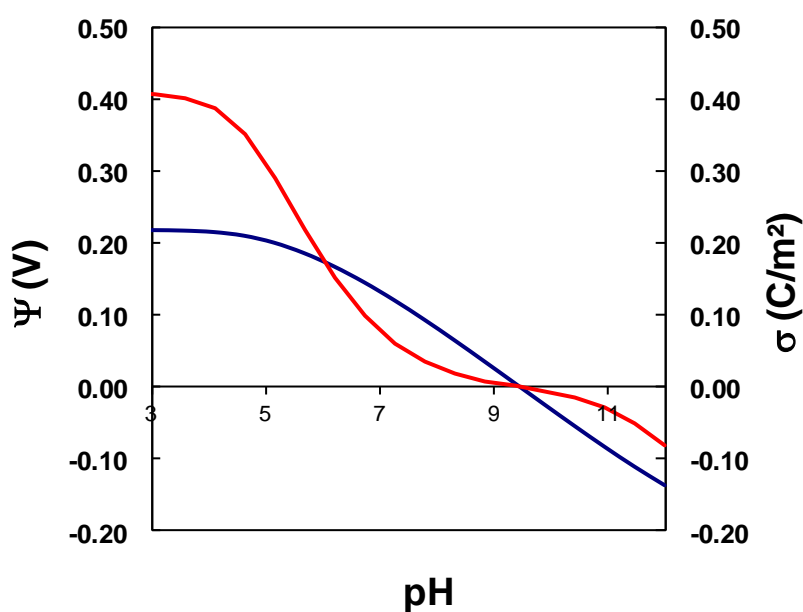


Figure I-6 : Evolution du potentiel (ψ) et de la charge de surface (σ) dans le cadre du modèle DLM, $\log^{\text{int}}K_1 = -9$ et $\log^{\text{int}}K_2 = -10$.

1.3 CARACTERISATION DE L'ETAT DE SURFACE DES OXYDES

Afin de caractériser un oxyde, la charge de surface peut être suivie par titrage potentiométrique ou par des mesures de mobilités électrophorétiques (électrophorèse, zétamétrie). Le pH pour lequel la charge globale de la particule et/ou la mobilité électrophorétique est nulle est appelé « point de charge nulle » (PCN). C'est un paramètre de caractérisation de l'oxyde très important mais, derrière ce nom « générique », se trouvent

plusieurs concepts qui varient selon les auteurs (Adekola et al. 2011). En effet, par définition, le PCN est le pH pour lequel la particule est électriquement neutre et où la densité d'adsorption des ions H^+ est égal à la densité d'adsorption des ions OH^- .

Lorsque le PCN est déterminé par suivi de la mobilité électrophorétique, on l'appelle point isoélectrique (PIE) (Breeuwsma & Lyklema 1973). C'est le pH pour lequel la mobilité électrophorétique de la particule est nulle. Lorsque le PCN est déterminé par titrages potentiométriques, il est généralement défini comme le point d'intersection des courbes de titrages potentiométriques de l'oxyde pour des forces ioniques variables. Ce point particulier est en fait un point pour lequel l'effet de sel de fond est nul. Ainsi, il est appelé « point d'effet de sel nul » (PESN). Le PESN est défini comme le pH pour lequel les capacités d'échanges cationique et anionique sont égales (Sposito 1996).

1.3.1 Déterminations expérimentales des PIE et PESN

1.3.1.1 Principe de détermination de la mobilité électrophorétique de particules par zétamétrie

Pour mesurer la mobilité électrophorétique des particules, le Nano ZS Malvern combine la vélocimétrie laser Doppler et l'analyse de la phase de la lumière diffuse (technique brevetée par Malvern). La source de lumière utilisée est un laser car c'est une source stable, puissante et monochromatique. Le principe est de comparer deux faisceaux ; le premier passant à travers la cuve contenant les particules, le second étant la référence (mêmes phase et fréquence que le faisceau incident mais ne passant pas dans la cuve). Sous l'effet d'un champ électrique alternatif appliqué (10 à 100 V), les particules dispersées se mettent en mouvement dans la cellule de mesure en fonction de la charge surfacique qu'elles portent. Elles diffusent la lumière lorsqu'elles passent devant le faisceau laser. Le faisceau ainsi diffusé présente un décalage en fréquence (et en phase) avec le faisceau incident qui est fonction de la vitesse des particules. L'interférence entre les faisceaux de référence (de fréquence ν_1) et diffracté (de fréquence ν_2) produit une onde de fréquence plus faible mesurable plus facilement et plus précisément. C'est le signal interférent qui est mesuré grâce à une fibre optique en vélocimétrie laser Doppler.

Pour résumer, la mobilité des particules sous l'effet d'un champ électrique produit un décalage de fréquence qui permet de mesurer la mobilité électrophorétique. Cependant, la technique Doppler présente quelques limitations. En effet, elle implique une mesure de signaux présentant un décalage en fréquence. De plus, le signal Doppler a tendance à se

dégrader à cause du bruit généré par des composantes de vitesses parasites (mouvement brownien, sédimentation et convection thermique) et la contribution du mouvement électrophorétique peut seulement être détectée par un échantillonnage important du signal décalé en fréquence. La mesure est donc faite sur un temps assez long, qui laisse le temps à un écoulement électro-osmotique de s'établir.

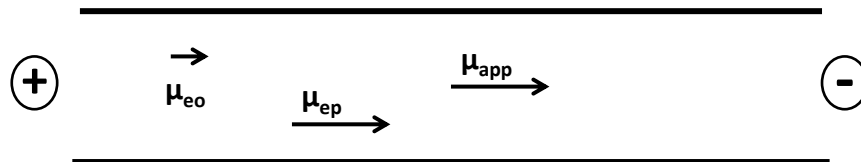


Figure I-7 : Principe de l'électrophorèse

En effet, l'écoulement électro-osmotique met quelques microsecondes à s'établir tandis que l'établissement de l'écoulement électrophorétique prends plus de 10 millisecondes. Lors d'une mesure, ce n'est donc pas la mobilité électrophorétique, μ_{ep} , qui est mesurée, mais une mobilité apparente, μ_{app} , somme de μ_{ep} et de la mobilité électro-osmotique, μ_{eo} (cf. Figure I-7).

$$\mu_{app} = \mu_{eo} + \mu_{ep}$$

Cette méthode est donc adéquate uniquement pour les particules de forte mobilité produisant beaucoup d'oscillations en un laps de temps court, ce qui permet ainsi de faire des mesures sur un temps court en négligeant l'écoulement électro-osmotique.

Lorsqu'on étudie des particules de faible mobilité, il est nécessaire d'augmenter le champ électrique, mais cela peut échauffer l'échantillon par effet Joule, voire le détruire et causer des fluctuations aléatoires dans le mouvement des particules. C'est pourquoi, une étude du décalage de phase entre le faisceau diffusé et le faisceau de référence permet de compléter les mesures, notamment pour les particules de faible mobilité. Cette méthode s'appelle le PALS (Phase Analysis Light Scattering). Dans ce cas, seule une fraction d'oscillation est détectée pendant l'intervalle de mesure, ce qui ne permet pas la détermination de la vitesse des particules par effet Doppler. La mesure du décalage de phase est moins affectée par le bruit et permet des analyses avec un champ électrique plus faible, afin de ne pas dégrader l'échantillon.

Pour résumer, une mesure de mobilité en zétamétrie se fait en deux temps :

- dans un premier temps, une alternance de tension rapide permet de déterminer, via le PALS, la valeur de la mobilité électrophorétique ;
- dans un second temps, une variation alternative lente de la tension permet de déterminer la distribution des mobilités électrophorétiques des particules.

Lors de cette seconde mesure la mobilité mesurée est une mobilité apparente car la mesure est faite sur une durée suffisante pour permettre l'établissement de l'écoulement électro-osmotique. L'alternance de tension rapide et lente permet à la fois d'avoir la valeur et la distribution de mobilité électrophorétique pour les particules étudiées.

1.3.1.2 Détermination du potentiel ζ à partir d'une mesure de mobilité

Le potentiel ζ d'une particule est liée à la mobilité électrophorétique selon l'équation de Henry (1931) :

$$\mu_{ep} = \frac{2}{3} \frac{\zeta \varepsilon_R}{\eta} f(\kappa R)$$

où ε_R est la constante diélectrique du milieu, η la viscosité (Pa.s), R le rayon hydrodynamique de la particule, $f(\kappa R)$ fonction de Henry.

Cette fonction est monotone avec le produit κR et prend des valeurs comprises entre 1 et 1,5 lorsque κR varie de 0 à l'infini, respectivement. Ohshima (1994) a donné une expression approchée de cette fonction (équation 4) valable pour toutes les valeurs de κR , et induisant une erreur relative systématique inférieure à 1%.

$$f(\kappa R) = 1 + \frac{1}{2 (1 + \delta / \kappa R)^3} \quad (4)$$

où

$$\delta = \frac{2,5}{1 + 2 \exp(-\kappa R)}$$

Selon la valeur de κR , il existe 2 cas limites :

- pour les faibles valeurs de κR ($\kappa R < 0,1$, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur de la double couche est grande devant le rayon de la particule), alors la fonction de Henry tend vers 1 et

$$\mu_{ep} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \text{ (équation de Hückel)}$$

- pour les valeurs importantes de κR ($\kappa R > 100$, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur de la double couche est faible devant le rayon de la particule), alors la fonction de Henry tend vers 1,5 et

$$\mu_{ep} = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \quad (\text{équation de Helmholtz-Smoluchowski})$$

Une représentation de la variation de la mobilité réduite (adimensionnée) est donnée Figure I-8. Ainsi, il est possible d'appréhender le sens de variation de la mobilité électrophorétique en fonction de la force ionique et du rayon de la particule. Notamment, il est à noter que la variation de la mobilité électrophorétique avec le produit κR devient non-monotone lorsque des phénomènes de relaxation apparaissent, à potentiel élevé. Une augmentation de la force ionique ne conduit pas nécessairement à une diminution de la mobilité électrophorétique. Dans le cas, par exemple, d'une particule de rayon fixé, lorsque le produit κR est supérieur à 5, une augmentation de la force ionique conduit à une augmentation de la mobilité électrophorétique.

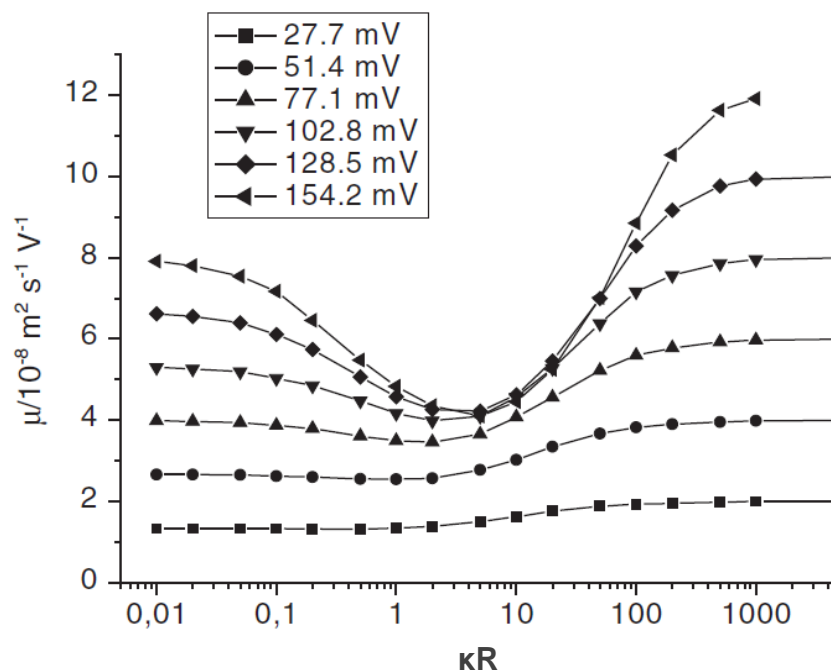


Figure I-8 : Variation de la mobilité électrophorétique d'une particule sphérique dans un électrolyte symétrique en fonction du produit κR . Les isopotentiels sont matérialisées en trait plein (extrait de Pyell 2010).

1.3.1.3 Titration des particules d'oxyde en suspension, détermination du point de charge nulle (PESN)

Comme cela a été décrit précédemment (cf. § 1.2), les propriétés réactives des oxydes peuvent être décrites en partie par le comportement acido-basique de groupements de surface amphotères (Duc et al. 2006). Pour cela, des titrages potentiométriques d'oxyde sont réalisées, et les données sont ajustées selon le modèle choisi. Expérimentalement, de nombreuses erreurs sont possibles lors des manipulations, à cause du matériel (mauvais étalonnage ou dérive des électrodes), problèmes liés aux potentiels de jonction de l'électrode pH, ou intrinsèques aux solides étudiés (solubilité, présence d'impuretés). D'un point de vue pratique, la charge de surface est déterminée par comparaison entre le titrage de l'oxyde et le titrage d'un « blanc », c'est-à-dire l'électrolyte seul, sans oxyde.

La sorption des protons pendant un titrage est souvent décrite avec un mécanisme en deux étapes (Duc et al. 2006) :

- La première consiste en une consommation rapide des protons ; ils réagissent avec les groupes hydroxyles superficiels et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est inférieur à quelques minutes.
- La seconde étape est plus lente et assez peu comprise. Plusieurs hypothèses ont été avancées : réarrangement des protons à la surface, diffusion des protons dans le réseau poreux, dans la structure cristalline de l'oxyde, ou dans la couche hydratée formée à la surface de l'oxyde...

Les courbes de titrage dépendent très souvent de la vitesse à laquelle est effectué le titrage, du délai entre deux ajouts d'acide ou de base et du volume de chaque ajout. Une hystérèse peut apparaître lorsque le titrage inverse est réalisé. Ainsi, la vitesse de titrage a une influence sur les calculs des constantes acido-basiques. Duc *et al.* (2006) ont montré, dans leurs conditions d'étude, qu'une augmentation de la vitesse de titrage conduit à une augmentation du pH mesuré, pour un même volume d'acide ajouté. Les auteurs précisent également qu'ils observent une augmentation du PESN lorsque la vitesse de titrage diminue. De plus, ils précisent qu'il est difficile de déterminer l'intervalle approprié pour les ajouts car il est très difficile de différencier les étapes « rapide » et « lente ». En effet, selon ces auteurs, après addition d'acide ou de base, alors que l'équilibre au niveau des électrodes n'est pas atteint, l'étape lente a déjà démarré. Une alternative courante est d'attendre que la dérive de l'électrode soit acceptable (généralement $0,01 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$) avant de faire un nouvel ajout.

1.3.1.4 Détermination des paramètres physico-chimiques de l'oxyde à partir des titrages potentiométriques, utilisation du logiciel d'ajustement FITEQL

Les données expérimentales obtenues par titrages potentiométriques sont ajustées du manière numérique afin de déterminer les paramètres physico-chimiques de l'oxyde et de l'interface, c'est-à-dire les constantes acido-basiques, la densité de sites de surface et, dans le cas du modèle CCM, la capacitance (C) du système (qui varie avec la force ionique). L'un des logiciels le plus utilisé est FITEQL (Herbelin & Westall 1994). Il s'agit de déterminer le jeu de paramètres donnant l'écart le plus faible entre les données expérimentales et les calculs. Lützenkirchen (1999) propose de fixer la densité de sites *a priori* et d'optimiser « à la main », par essai-erreur, la capacitance C pour que l'ajustement soit le plus proche possible des données expérimentales. Les constantes acido-basiques K_1 et K_2 sont ajustées par le logiciel. Cet auteur met en évidence des relations linéaires entre C et $\log(I)$, entre K_1 et $\log(I)$ et entre K_2 et $\log(I)$.

Le modèle CCM, conçu pour des forces ioniques élevées (supérieures à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), peut également être utilisé avec des forces ioniques plus faibles, moyennant certaines précautions (cf. § 1.2.1). En particulier, l'auteur explique qu'avec des forces ioniques faibles, les valeurs de capacitances doivent être aussi faibles que possible, sans quoi ce modèle n'a pas de sens physique. Il donne ainsi un seuil théorique pour la capacitance en fonction de la force ionique : $C < 2,28 I^{0.5}$. Cependant, dans la presque totalité des articles, les valeurs des capacitances déterminées sont trop élevées pour qu'on puisse leur donner un sens physique. Lützenkirchen (1999) remarque qu'augmenter le nombre de sites peut permettre d'atteindre une valeur correcte pour la capacitance, mais attire alors l'attention sur le fait que la densité de sites peut alors atteindre une valeur physiquement insensée.

Pour conclure, pour utiliser le modèle CCM avec de faibles forces ioniques, Lützenkirchen (1999) préconise de considérer que tous les paramètres dépendent de la force ionique. Rabung *et al.* (1998b) décrivent la surface de l'hématite en utilisant le modèle CCM avec des forces ioniques aussi faibles que 1 mmol.L^{-1} et une valeur de capacitance de $2,24 \text{ F.m}^{-2}$ (quelle que soit la force ionique). Cependant, ces auteurs ne réalisent les études de sorption avec ce modèle que pour une force ionique de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1.3.2 Différence entre PIE et PESN

D'un point de vue conceptuel, les trois points (PCN, PESN, PIE) sont identiques et devraient avoir la même valeur. Ce n'est pourtant pas toujours le cas (Adekola *et al.* 2011;

Jara et al. 2005; Jiang et al. 2010; Sposito 1996). Adekola *et al.* (2011) étudient les propriétés acido-basiques de plusieurs échantillons de gibbsite, dans plusieurs laboratoires et dans des conditions expérimentales différentes (force ionique, lavages de particules avant analyse, influence des paramètres de titrage tels que volume des ajouts de titrant et temps d'attente entre deux ajouts). Les valeurs trouvées pour le PESN par titrages potentiométriques, pour les différents laboratoires et différentes conditions expérimentales s'étendent sur une gamme de 5,4 à 6,3 tandis que la gamme pour les PIE s'étend de 9 à 9,6. Il existe donc une différence entre les valeurs déterminées pour le PIE et le PESN que les auteurs expliquent par la sorption d'ions sodium sur l'oxyde et par la présence de « réactions parasites » au cours des déterminations, c'est-à-dire des réactions de dissolution-précipitation, d'hydrolyse des espèces d'aluminium présentes, influence de la surface, ou par la présence d'impuretés et de défauts (Adekola et al. 2011). Selon Jara *et al.* (2005) ces deux points ne peuvent donc être égaux que si l'oxyde est parfaitement pur, ce qui n'est pas le cas la plupart du temps. Si l'oxyde est légèrement hétérogène, ou possède des impuretés à sa surface, les valeurs de PIE et PESN ne seront pas nécessairement égales car PIE et PESN peuvent différer si un soluté est adsorbé de façon spécifique à la surface de l'oxyde (Parks 1990). La présence d'impuretés à la surface de l'hématite est un argument donné par Rabung *et al.* (1998b) pour expliquer que la valeur du PESN des hématites naturelles soit plus faible que celui des hématites synthétiques car les premières contiennent plus d'impuretés que les secondes. Jiang *et al.* (2010) trouvent également une unité pH entre les valeurs différentes de PESN (8,15) et PIE (7,1) qu'ils déterminent pour l'alumine- γ .

1.4 COMPLEXES DE SURFACE ET DISSOLUTION DES OXYDES

Les interactions et les réactions chimiques qui ont lieu à la surface des oxydes jouent un rôle prépondérant dans les cinétiques de dissolution des oxydes. Les groupes hydroxyles présents sur les surfaces ont un caractère donneur et peuvent se lier avec des protons et des ions métalliques. Les ions métalliques qui composent les oxydes se comportent comme des acides de Lewis. Ainsi, les groupes hydroxyles de la surface peuvent constituer un lieu d'échange des ions présents à la surface contre d'autres ligands (bases et acides faibles). Cependant, les molécules organiques ayant un poids moléculaire inférieur à 200 g.mol⁻¹ ne s'adsorbent généralement pas à la surface sauf si elles ont un groupement carboxylique, phénolique ou amine (Kummert & Stumm 1980). La formation de complexes de surface peut favoriser la dissolution des oxydes, qui sera détaillée plus loin (cf. § 1.4.2) (Stumm & Morgan 1996).

1.4.1 Complexes de sphère interne ou de sphère externe

Dans le cadre du modèle de complexation de surface, la plupart des ions monochargés composant l'électrolyte (tels que Na^+ , Cl^-) ne sont pas spécifiquement adsorbés à la surface de l'oxyde, mais se trouvent dans la double couche où ils écrantent la charge de surface (Sposito 1996). La sorption de tels ions est favorisée sur une surface de signe opposé. Elle est faible autour du PCN, et augmente lorsque l'écart de charge entre la surface et l'ion s'accroît. En présence de ces ions seuls, les PESN et PIE sont égaux théoriquement, et une augmentation de la force ionique par rapport aux autres ions défavorise la sorption de ces ions sur les oxydes (Davis & Kent 1990). Les interactions sont principalement de nature électrostatique. Cela peut être assimilé à une adsorption physique, dans le sens où il n'y a pas de vraie liaison chimique entre les éléments. Dans ce cas, la sphère de solvation de l'ion est peu affectée. Parmi ces ions, on peut citer Na^+ , K^+ , Cl^- , ClO_4^- ... On parle alors de complexes de sphère externe. Il s'agit d'adsorption non spécifique basée sur une interaction électrostatique qui conduit à une accumulation d'ions métalliques dans la double couche (Davis & Kent 1990), mettant en jeu un mécanisme de type « paire d'ions » (Stumm 1995).

Il existe également des ions pour lesquels l'adsorption est dite « spécifique ». Cela signifie qu'elle est très peu sensible à la charge de la surface de l'oxyde (Parks 1990). L'existence d'une interaction spécifique suggère que les ions ou ligands sont proches de la surface et qu'il y a formation de complexe de sphère interne. C'est-à-dire que le système orbitalaire du métal est mis en jeu (Davis & Kent 1990) et la première sphère de solvation du métal est affectée. Les ions qui s'adsorbent de cette façon sont souvent multichargés et ont tendance à s'hydrolyser. De manière générale, la sorption spécifique des cations est faible lorsque le pH est faible, et elle augmente avec le pH. Le comportement inverse est observé pour les anions (Davis & Kent 1990). Le pH pour lequel 50% de la quantité du complexant introduit initialement est sorbé est appelé « front de sorption ». Les PESN et PIE sont différents en cas de sorption spécifique (Davis & Kent 1990). Les méthodes spectroscopiques sont les plus sensibles pour détecter les complexes de sphère interne car leur formation met en jeu une adsorption spécifique. Lorsque $\text{pH} < \text{PCN}$, les particules portent une charge globalement positive et les répulsions électrostatiques ne favorisent pas *a priori* la sorption de cations. Pourtant, cela a été observé expérimentalement dans de nombreux cas (Huang & Stumm 1973; Janot et al. 2011; Rabung et al. 1998b; Rabung et al. 2000; Reiller et al. 2005; Reiller et al. 2002; Reiller et al. 2003; Wang et al. 2000; Xu et al. 2005). Les répulsions électrostatiques ne suffisent donc pas à expliquer tous les phénomènes de sorption, les

constantes de sorption des ions sur les oxydes étant liées aux constantes d'hydrolyse des cations métalliques (Bradbury & Baeyens 2009a; 2009b; Stumm & Morgan 1996).

1.4.2 Dissolution des oxydes en cas de sorption spécifique

Si un complexe de sphère interne est présent à la surface, la réaction de dissolution des oxydes consiste en une succession d'étapes. La formation de la liaison entre le ligand et les sites de surface est rapide tandis que le détachement de l'ion métallique de la surface cristalline est lent (Stumm 1995). C'est l'étape cinétiquement déterminante dans ce processus. On peut cependant considérer que les sites de surface sont continuellement régénérés. A titre d'exemple, il a été montré que des ligands organiques tels que l'oxalate, le salicylate, le citrate et l'éthylènediaminetétraacétate (EDTA) forment des complexes forts à la surface des oxydes d'aluminium et de fer et favorisent leur dissolution (Stumm 1995). En revanche, les ligands tels que phosphate, chromate, arséniate, séléniate, sélénite, sulfate, borate, molybdate favorisent de façon beaucoup moins importante la dissolution des oxydes, malgré une adsorption spécifique à la surface des oxydes, car ils ont un caractère donneurs d'électrons moins fort que les ligands organiques (Stumm 1995). Les complexes mononucléaires favorisent la dissolution des oxydes, ce n'est plus le cas des complexes binucléaires car la quantité d'énergie nécessaire pour détacher simultanément deux ions de la matrice de l'oxyde est beaucoup plus importante (Stumm 1995). En conséquence, la formation de complexe binucléaire peut être vue comme inhibitrice de dissolution – en comparaison à la formation de plusieurs complexes mononucléaires (Stumm 1995).

Jonhson *et al.* (2005; 2004) ont également montré que la sorption de certains acides créent une couche de passivation protectrice à la surface de l'alumine- α , d'autant plus importante que la concentration en acide augmente. C'est le cas notamment des acides maléique* (Johnson et al. 2004) et pyromellitique† (Johnson et al. 2005), qui, selon les auteurs, créent une couche protectrice à la surface de l'oxyde, inhibant les processus de dissolution par les protons notamment.

1.4.3 Synthèse sur la caractérisation de l'état de surface des oxydes

En réalité, chaque oxyde possède une composition hétérogène plus ou moins marquée et contient plusieurs sites de surface (Tochiyama et al. 1996). Dans les oxydes naturels, se trouvent à la fois des phases cristallines, des phases amorphes et des impuretés dont les

* acide Z-butènedioïque

† acide 1,2,4,5-tetrabenzecarboxylique

influences ne sont pas bien décrites et qui pourtant jouent très probablement un rôle important pour la complexation (Rabung et al. 1998b). De plus, une maille est constituée de différentes faces cristallines ayant des propriétés de surface différentes (Sposito 1996).

Pour conclure, plusieurs paramètres sont utiles pour caractériser les oxydes, tels que la forme des particules, leur taille caractéristique, la surface spécifique, la densité, mais également le PIE et/ou le PESN.

1.5 DESCRIPTION DES OXYDES D'ALUMINIUM

1.5.1 Propriétés physico-chimiques

Plusieurs structures cristallines existent pour les oxy-hydroxydes d'aluminium. Leurs propriétés et leurs réactivités sont différentes (Sposito 1996). On peut citer par exemple, la gibbsite, les alumines (α, γ, δ -Al₂O₃), la bayerite et la boehmite. Le Tableau I-1 regroupe les principales formes cristallines et les constantes thermodynamiques de dissolution des oxydes.

Tableau I-1: Présentation des oxydes d'aluminium les plus fréquemment rencontrés et constantes de dissolution (K_{diss})

Phase cristalline	Formule	$\log K_{\text{diss}}$	Equilibre	Référence
Alumine- γ	γ -Al ₂ O ₃	21,52	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	(Guillaumont et al. 2003)
Alumine- α	α -Al ₂ O ₃	18,33	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	(Guillaumont et al. 2003)
Boehmite	γ -AlOOH	7,62	$\text{AlOOH} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	(Robie & Hemingway 1995)
Bayerite	β -Al(OH) ₃	8,65	$\text{Al(OH)}_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	calcul à partir des G_f de (Guillaumont et al. 2003) et (Verdes et al. 1992)
Gibbsite	α -Al(OH) ₃	10,58	$\text{Al(OH)}_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	(Barin 1993), (Nordstrom et al. 1990)

La dissolution des différentes phases en fonction du pH du milieu est donnée Figure I-9, afin de déterminer la phase la plus stable selon les conditions d'étude. Pour une concentration

en alumine (Al_2O_3) initiale de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ ($9,8 \text{ mmol}_{\text{Al}}.\text{L}^{-1}$), on détermine la concentration en aluminium total dissous en utilisant une seule phase en équilibre avec le milieu. Il apparaît ainsi que la phase la plus stable dans ces conditions est la boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$).

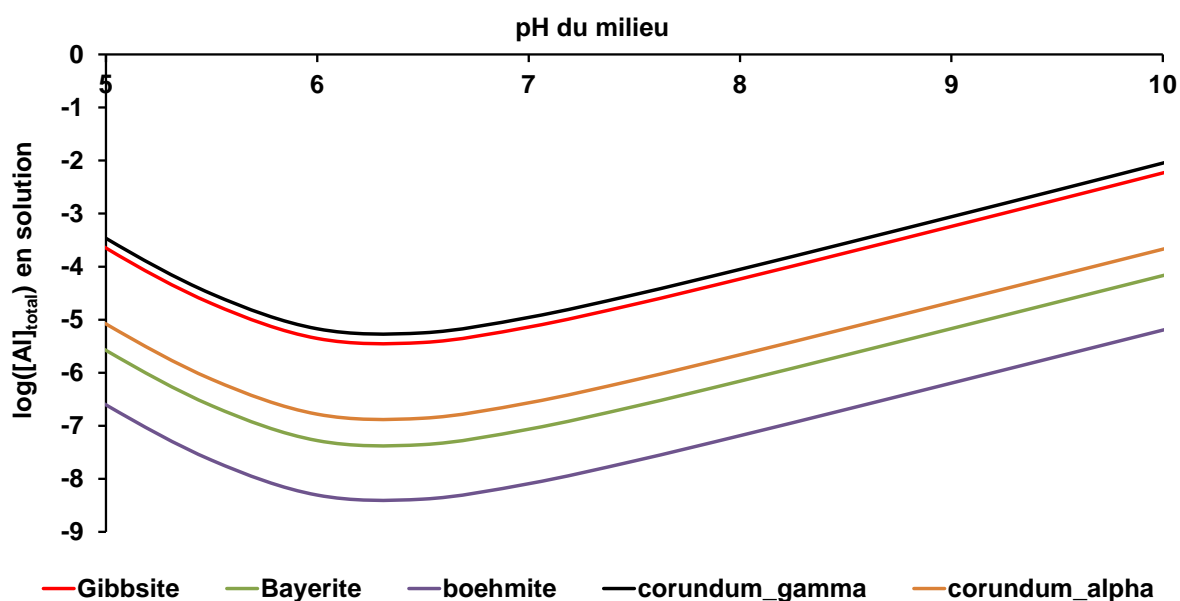


Figure I-9 : Comparaison de la solubilité de différentes phases d'alumine en fonction du pH : $C_{\text{alumine initiale}} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$; $I = 10 \text{ mM NaCl}$.

De nombreuses études portent sur la gibbsite, car c'est l'hydroxyde d'aluminium le plus courant dans les sols et les sédiments, et sur l'alumine- γ en raison de sa grande surface spécifique. Même si les aluminas (α et γ) ne sont pas rencontrés fréquemment dans la nature en phase pure, les sites de surface sont similaires à ceux des oxydes de fer et des argiles non stratifiés (Marques Fernandes et al. 2010).

1.5.2 Dissolution des aluminas

Les formes α et γ d' Al_2O_3 ne sont pas stables à pression atmosphérique et température ambiante. Au contact de l'eau distillée, après 1h, la surface de l'alumine- α se transforme en un mélange de différents oxydes et hydroxydes (Das et al. 2004). Lefèvre *et al.* (2002) ont montré que la surface de l'alumine- γ en suspension évolue au cours du temps. En effet, les courbes de titrage de suspensions d'alumine- γ réalisées par ces auteurs n'étaient pas reproductibles et dépendaient en particulier de la durée d'hydratation de l'oxyde avant analyse. Ils ont également mis en évidence une transformation de l'alumine- γ en phases plus stables telles que bayerite, boehmite, ou gibbsite à l'aide de calculs thermodynamiques, d'observations au microscope électronique à balayage, des études en spectroscopie X et infra rouge, en diffraction X et des analyses thermiques différentielles. Ces résultats sont à corréler

avec ceux présentés sur la Figure I-9 où la bayerite et la boehmite sont les phases les moins solubles quel que soit le pH. En particulier, Lefèvre *et al.* (2002) ont démontré la formation de bayerite après quelques jours, selon



Cependant, la cinétique de cette réaction et ses conséquences sur les propriétés de surface n'ont pas été élucidées. De plus, la localisation de la bayerite à la surface de l'alumine reste à déterminer. C'est un paramètre clé pour comprendre la réactivité de surface de cet oxyde. En effet, si la bayerite recouvre de façon homogène la surface de l'alumine, les propriétés de l'oxyde, en particulier la densité de sites, peuvent être modifiées, même si la structure aux rayons X reste caractéristique de l'alumine. En revanche, s'il se forme des particules de bayerite à la surface, l'effet sur les propriétés de surface de l'alumine sera plus limité.

Laiti *et al.* (1995) confirment la transformation de l'alumine- γ en bayerite. Un mécanisme pour ce changement de phase a été proposé par Lefèvre *et al.* (2002). Dans un premier temps, il se forme une phase amorphe hydratée qui tend à se transformer en bayerite après environ deux jours. Au-delà d'une trentaine de jours, la concentration en bayerite à la surface est stable. Cela conduit à une baisse nette de la densité de sites surfaciques réactifs. Des images obtenues au microscope électronique haute résolution (SEM) ont montré qu'après deux semaines d'hydratation, la surface apparaît inchangée (Lefevre et al. 2002). Cela n'est plus le cas après six mois, où les plaquettes de bayerite (d'environ 0,5 μm) couvrent partiellement la surface de l'oxyde. Leur formation serait due à des mécanismes de dissolution/précipitation, qui expliqueraient la disparition de la phase amorphe hydratée au profit des plaquettes de bayerite. Cette transformation serait favorisée à pH neutre. Enfin, l'alumine ne serait que partiellement transformée en bayerite. Il est à noter que cette transformation se fait sans changement de la surface spécifique. Lefèvre *et al.* (2002) proposent qu'un remplissage partiel des pores compense la formation de bayerite à la surface.

Pour conclure, avant de travailler avec un oxyde en suspension, quelques jours sont nécessaires pour hydrater la surface (Duc et al. 2006; Lefevre et al. 2002). Cependant, il n'existe pas de procédure « idéale » pour hydrater un échantillon d'alumine- γ car même après plusieurs mois d'hydratation, la surface et la réactivité continuent d'évoluer vers un équilibre thermodynamique plus favorable.

1.5.3 Points de charge nulle

Dans la littérature, on peut trouver des valeurs de PCN pour les oxydes d'aluminium allant de 4 à 9,5, en fonction de l'hydratation, de la pureté, des traitements de surface (Das et al. 2010) et du taux de carbonatation. La majorité des PCN s'étend cependant sur une gamme plus restreinte entre 8,5 et 9,5. Le Tableau I-2 regroupe les PCN et PIE déterminés par différents auteurs pour différents oxydes d'aluminium. Kosmulski (2011) a également fait une compilation des différents PESN et PIE pour différents oxydes, notamment de fer et d'aluminium.

Tableau I-2: PESN et PIE d'oxydes d'aluminium (Pot : potentiométrie, Zeta : zétamétrie)

Oxyde	PESN/IEP	Méthode	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Densité surfactive de sites (nm ⁻¹)	Diamètre particules (nm)	Référence
γ -Al ₂ O ₃	8,6 (PESN)	Pot	119	1,0	90	(Rabung et al. 2000)
α -Al ₂ O ₃	6,7 (PIE)	Zeta	7,3			(Das et al. 2010)
α -Al ₂ O ₃	7,2 (PIE)	Zeta	0,9			(Das et al. 2004)
α -Al ₂ O ₃	9,1 (PESN)	Pot	12			(Alliot et al. 2006)
Al ₂ O ₃ (phase non précisée)	7,5 (PESN)	Pot	X			(Wang et al. 2000) (Xu et al. 2005)
γ -Al ₂ O ₃	8,5 (PESN)	Pot	100	0,5	30	(Huang & Stumm 1973)
γ -Al ₂ O ₃	8,7 (PESN)	Pot	130	1,3	30	(Kummert & Stumm 1980)
α -Al ₂ O ₃	9,2 (PIE)	Zeta	10		500	(Hidber et al. 1997)
α -Al ₂ O ₃	9,4 (PESN)	Pot	15		200-500	(Janot et al.)

1.6 ETUDE DES PARTICULES D'OXYDE D'ALUMINIUM PAR ELECTROPHORESE CAPILLAIRE (CE)

A ce jour, les auteurs qui ont analysé ces particules en CE ont utilisé presque exclusivement des capillaires en silice vierge. C'est le cas de Vanifatova *et al.* (2005; 2003), Ducatte *et al.* (1996), Quang *et al.* (1996), Petersen & Ballou (1999), et de Fourest *et al.* (1994). De plus, ces oxydes étant opaques, une détection UV-visible est adaptée, les longueurs d'ondes adéquates changeant en fonction de la nature et de la taille des particules d'oxydes (Surugau & Urban 2009). La présence de petits pics fins parasitant un pic plus large de particules (spikes) sur les électrophorégrammes peut s'expliquer par la présence d'agrégats

de particules, de tailles variables et indéterminées (d'Orlyé et al. 2008). A l'exception de Quang *et al.* (1996), tous les auteurs étudiant les oxydes de fer ou d'aluminium se placent à un $\text{pH} > 7$. Ainsi, les particules ne portent pas une charge positive importante et les interactions avec les parois du capillaire en silice vierge sont négligeables.

Quang *et al.* (1996) déterminent les mobilités électrophorétiques de particules d'alumine ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: PIE = 6,9, taille : 10 nm et $\alpha,\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: PIE = 6,8, taille : 300 nm) pour une dizaine d'unités pH, allant de 3 à 12, la force ionique de l'électrolyte de séparation étant fixée à 5 mmol.L⁻¹. Ils ajustent les variations de mobilités expérimentales en décrivant deux acidités pour les sites de surface (cf. § 1.2). Cependant, aucun des électrophérogrammes présentés ne correspond à une suspension dont le pH serait inférieur à 9. Les auteurs ne mentionnent pas de dissymétrie de pic sur les électrophérogrammes qu'ils enregistrent, pourtant, dans ces conditions, il y a un risque non négligeable d'adsorption des particules d'alumine sur la paroi en silice portant majoritairement des sites négatifs.

Ducatte *et al.* (1996) présentent des résultats concernant l'alumine (α et γ) pour pH 6,8, en tampon phosphate. Le pic correspondant aux particules ne possède pas de traine arrière, il n'y a donc pas, à ce pH d'interaction entre l'alumine et les parois du capillaire. Ces auteurs démontrent en revanche que le phosphate s'adsorbe de façon importante sur les particules d'oxydes et en particulier sur l'alumine- γ .

Fourest *et al.* (1994) ont démontré que la mobilité électrophorétique des particules d'alumine est sensible à la force ionique ; en milieu acide ou faiblement basique (jusqu'à pH 9), elle diminue lorsque la force ionique augmente, ce qui est cohérent avec les abaques tracées par Wiersema (1966) (cf. Figure I-8). En effet, les expériences ont été faites pour des valeurs de κR allant de 1,35 à 13,5. La concentration en particules est également un paramètre important. En effet, les auteurs ont travaillé sur une gamme de concentration de 10⁻² à 1 g.L⁻¹ en particules pour trois valeurs de forces ionique (1, 10 et 100 mmol.L⁻¹). Ils observent d'abord une augmentation de la mobilité électrophorétique lorsque la concentration en particules augmente de 10⁻² à 10⁻¹ g.L⁻¹ puis une diminution plus lente lorsque la concentration augmente encore jusqu'à 4 g.L⁻¹, sans cependant préciser la force ionique utilisée pour cette détermination. Les auteurs ne précisent pas à quel pH est tracé le graphe et ne montrent pas d'électrophérogramme, alors que les concentrations en particules qu'ils utilisent sont très faibles (0,01 à 1 g.L⁻¹). La concentration en particules dans l'échantillon a donc une influence sur l'état de surface des particules.

1.7 PROPRIETES DE SURFACE DES OXYDES, SYNTHESE

La sorption de ligands organiques ou d'ions sur des oxydes peut être décrite avec des isothermes (Langmuir ou Freundlich), ou avec des modèles plus élaborés décrivant les propriétés électrostatiques de l'interface (modèle de complexation de surface). Les titrages des particules d'oxyde par potentiométrie à différentes forces ioniques et par zétamétrie renseignent sur la charge de surface et conduisent à la détermination des PESN et PIE, respectivement. L'ajustement de ces données expérimentales avec un modèle adéquat (CCM ou DLM) permet de déterminer les propriétés physico-chimiques des oxydes. Il a été montré que l'état de surface de particules d'alumine évolue lors de leur mise en suspension et que quelques jours sont nécessaires pour atteindre un état stationnaire. Enfin, la sorption d'ions et de molécules organiques sur les sites de surface des oxydes peut modifier la dissolution des oxydes, en particulier, elle sera favorisée dans le cas de formation de complexes mononucléaire entre des ligands organiques et les sites de surface.

2 PROPRIETES ET ETUDE DE L'EUROPIUM

L'euprium porte le numéro chimique 63, il est le septième élément de la famille des lanthanides, série qui se caractérise par le remplissage progressif des orbitales 4f le long de la série. L'euprium fait partie de la famille des terres rares, avec le scandium, l'yttrium et les 15 lanthanides. L'Eu(III) est très souvent utilisé pour des études de spéciation en tant qu'analogue des actinides Cm(III) et Am(III), dont les toxicités chimiques et radiologiques sont élevées. En effet, les rayons ioniques de ces éléments (Shannon 1976; Xu et al. 2005), les constantes d'hydrolyse et de complexation avec les carbonates (Kim et al. 1994) sont comparables. De plus, les isothermes d'adsorption de l'Eu(III) et de l'Am(III) sur l'alumine- γ et sur l'hématite sont très similaires (Sakuragi et al. 2004). L'Eu(III) existe en solution aqueuse sous deux degrés d'oxydation, +II et +III. * Eu^{2+} n'est stable qu'en solution modérément alcaline et pour des potentiels très réducteurs. Nous ne nous intéresserons qu'à l'Eu(III) dans la suite de ce document.

2.1 PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DE L'EUROPIUM(III)

Comme la plupart des lanthanides, Eu(III) a la capacité d'être luminescent car l'écart entre le niveau fondamental et le plus bas niveau excité est assez important. De plus, si cet

* $\text{Eu}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$, $E^\circ = -380 \text{ mV}$

écart est supérieur aux énergies de vibration, les probabilités de désexcitation non radiatives sont faibles. La configuration électronique de Eu est (Xe) $4f^7 5d^0 6s^2$. En solution, la configuration électronique de l'ion Eu^{3+} est donc (Xe) $4f^6$.

Dans la première sphère de solvation autour de l'ion Eu^{3+} , les molécules d'eau sont directement liées au cation central tandis que dans la seconde sphère de solvation, les molécules d'eau ne sont pas directement liées au métal, mais sont fortement influencées par son champ de charge. Lorsqu'un ligand forme un complexe de sphère externe avec Eu(III) , la sphère primaire d'hydratation du cation n'est que peu perturbée. Dans le cas de réactions de complexation en sphère interne, le ligand vient se lier directement au cation en remplaçant une (ou plusieurs) molécule(s) d'eau de la première sphère d'hydratation. L'ion libre Eu^{3+} a une symétrie sphérique, avec 8 à 9 molécules d'eau dans sa première sphère de coordination (Kimura & Kato 1998). En présence d'agents complexants, il subit un abaissement de symétrie sous l'effet du champ de ligand, produit par son environnement. Les molécules d'eau de sa sphère d'hydratation sont remplacées par le(s) ligand(s). Cet effet de champ de ligand induit une levée de dégénérescence des niveaux spectroscopiques (Figure I-10). Ces caractéristiques sont mises à profit pour étudier l'environnement chimique de Eu(III) en solution en présence d'agents complexants, grâce à des techniques de fluorescence.

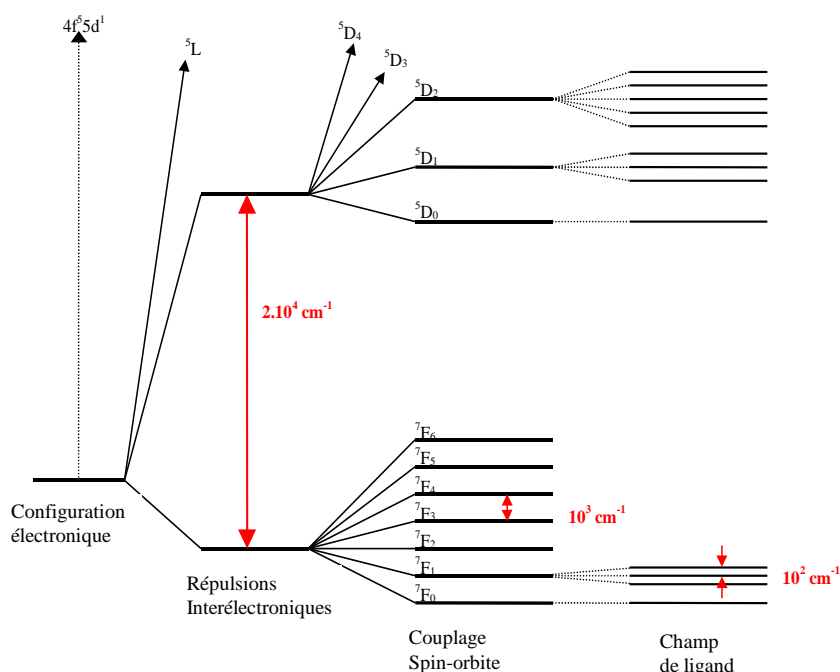


Figure I-10 : Diagramme de Jablonski des niveaux d'énergie de Eu(III)

2.2 SPECTROLUMINESCENCE LASER A RESOLUTION TEMPORELLE (SLRT)

2.2.1 Principe de la SLRT

La Spectroluminescence Laser à Résolution Temporelle permet d'étudier la spéciation de certains actinides (UO_2^{2+} , Cm^{3+} , Am^{3+}) et lanthanides (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} , Tm^{3+}) dont la luminescence est détectable. C'est une technique de spéciation non intrusive fondée sur les phénomènes d'absorption et d'émission de la lumière par des composés après excitation par une onde laser pulsée (Bünzli 1989 ; Choppin & Peterman 1998; Horrocks & Sudnick 1979). La Figure I-11 présente une version simplifiée du diagramme de Jablonski, c'est à dire d'un diagramme d'énergie où l'état fondamental est appelé S_0 , les états S_1 et S_2 sont des états excités de multiplicité de spin 1 (également appelés états singulets) et l'état T_1 est un état excité de multiplicité de spin 3 (appelé état triplet) (Heber 1967; Horrocks & Sudnick 1979).

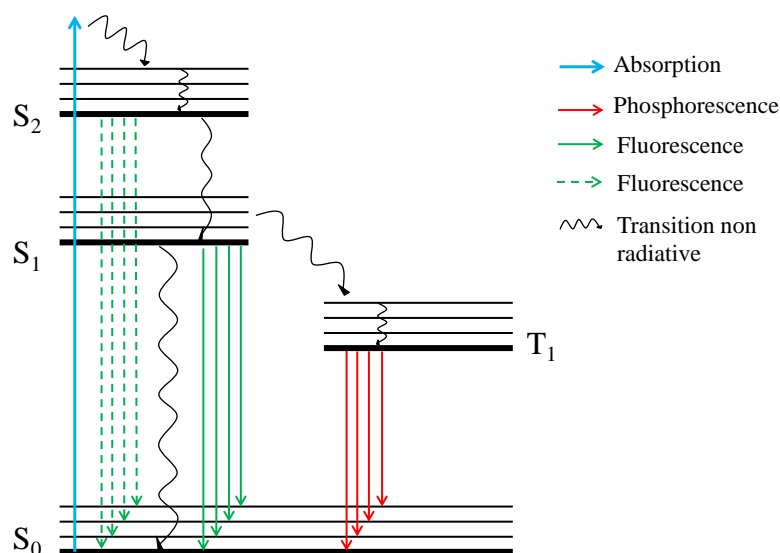


Figure I-11: Diagramme des niveaux d'énergie d'une molécule et transitions électroniques.

L'absorption correspond au passage de l'état S_0 vers un état excité plus haut en énergie. Les électrons regagnent le niveau fondamental soit de manière non radiative (par relaxation vibrationnelle ou conversion interne) ou de façon radiative, c'est à dire par émission de photons. Les processus non radiatifs sont les plus rapides (10^{-12} - 10^{-14} s dans le cas de la relaxation vibrationnelle et 10^{-12} s dans le cas de la conversion interne) et la luminescence, c'est à dire l'émission de photons après excitation de l'élément, correspond à des transitions radiatives entre états de même spin avec une échelle de temps entre 10^{-12} et 10^{-6} s (Bünzli 1989 ; Choppin & Peterman 1998 ; Horrocks & Sudnick 1979 ; Valeur 2002).

La décroissance de luminescence est décrite par une cinétique d'ordre 1. Dans la porte de mesure de largeur L (correspondant à la durée de l'acquisition), après le délai D , elle s'écrit, pour l'espèce i :

$$F_i = \int_D^{D+L} F_i^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) dt = \left[-F_i^0 \cdot \tau_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right]_D^{D+L} = F_i^0 \tau_i \exp\left(-\frac{D}{\tau_i}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{L}{\tau_i}\right)\right)$$

où τ_i est appelé temps de vie de l'espèce i et correspond au temps de décroissance de la luminescence. Lorsque n états excités participent à la décroissance de la luminescence, on peut écrire :

$$F = \sum_i \left[F_i^0 \tau_i \exp\left(-\frac{D}{\tau_i}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{L}{\tau_i}\right)\right) \right] = F^0 \sum_i \left[x_i \tau_i \exp\left(-\frac{D}{\tau_i}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{L}{\tau_i}\right)\right) \right]$$

En pratique, l'échantillon à analyser est soumis à des impulsions laser, passant l'élément dans un état excité. La luminescence qu'il émet est alors enregistrée orthogonalement au faisceau laser incident afin de s'affranchir de l'intensité de la lumière excitatrice. L'acquisition du signal ne débute qu'après un temps suffisant pour permettre l'extinction de signaux parasites dû aux molécules organiques ou de solvant, ayant des temps de déclin de luminescence courts. Une porte de mesure (en bleu sur la Figure I-12), caractérisée par un délai D (par rapport à une impulsion laser) et une largeur L permet de définir un domaine de temps pendant lequel le signal est intégré, comme l'illustre la Figure I-12. Les paramètres D et L sont ajustables afin de sélectionner le signal de luminescence de chaque espèce, ou de maximiser le signal.

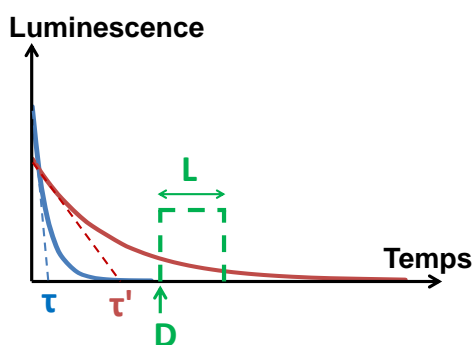


Figure I-12 : Principe de la résolution temporelle

Si une espèce de temps de déclin de luminescence (également appelé temps de vie) court τ est en présence d'une autre espèce de temps de vie τ' plus long, il est alors possible d'attendre l'extinction de la luminescence de l'espèce à faible temps de vie en choisissant un délai $D > 3\tau$ avant de commencer à mesurer le signal émis par l'autre espèce. Au-delà d'un

délai supérieur à 3τ , la luminescence résiduelle est négligeable. Cela est illustré sur la Figure I-12, où il est possible d'enregistrer seulement le signal de l'espèce rouge en positionnant la porte de mesure après un délai suffisant.

La SLRT possède donc trois niveaux de sélectivité : la longueur d'onde d'excitation, le spectre de luminescence (présence/intensité de bande caractéristique) et le temps de déclin de luminescence.

Cette technique a été largement utilisée, pour quantifier différents éléments en solution en exploitant l'augmentation du signal de luminescence lors de la complexation. Cela a été obtenu de manière directe pour :

- l'uranium en milieu phosphorique 5% (Berthoud et al. 1987);
- les lanthanides, et notamment l'euporium(III) en milieu K_2CO_3 à 3 mol.L⁻¹ (Berthoud et al. 1989; Janot et al. Soumise) ;
- le curium (Decambox et al. 1989) ;

mais aussi dans des matrices extrêmement diverses (Berthoud et al. 1988; Decambox et al. 1991; Moulin et al. 1991; Reiller et al. 1994).

Un autre champ d'application s'étend parmi les études de spéciation :

- en solution aqueuse, notamment pour les complexes inorganiques de l'uranium(VI) (Moulin et al. 1998), de l'euporium(III) ou du curium(III) (Kim et al. 1994; Vercouter et al. 2005a; Vercouter et al. 2005b);
- en suspension sur des oxydes, (Janot 2011; Janot et al. 2011; Stumpf et al. 2001b) des carbonates (Marques-Fernandes et al. 2008) ou des argiles (Stumpf et al. 2001a) ;
- en milieu hétérogène ou dispersé, notamment pour l'uranium (Moulin et al. 1993a; Moulin et al. 1993b).

2.2.2 Propriété de luminescence de Eu(III)

La Figure I-13 présente les niveaux d'énergie de l'ion aquo $Eu(H_2O)_n^{3+}$. Le niveau fondamental de l'euporium est 7F_0 (Bünzli 1989; Choppin & Peterman 1998; Horrocks & Sudnick 1979). Lors de l'excitation de Eu(III), les niveaux 5D se peuplent. A la suite de désexcitations non radiatives et de conversions internes, les relaxations radiatives observées correspondent au passage des électrons du niveau 5D_0 vers les niveaux 7F_j , donnant lieu à des

bandes différentes. La partie droite de la Figure I-13 présente le spectre de luminescence de l'euprium libre qui a une symétrie sphérique. Lorsque Eu(III) se trouve en solution, il subit un abaissement de symétrie sous l'effet du champ électrique asymétrique ou champ de ligand produit par son environnement conduisant à une levée de dégénérescence des niveaux spectroscopiques (Horrocks & Sudnick 1979).

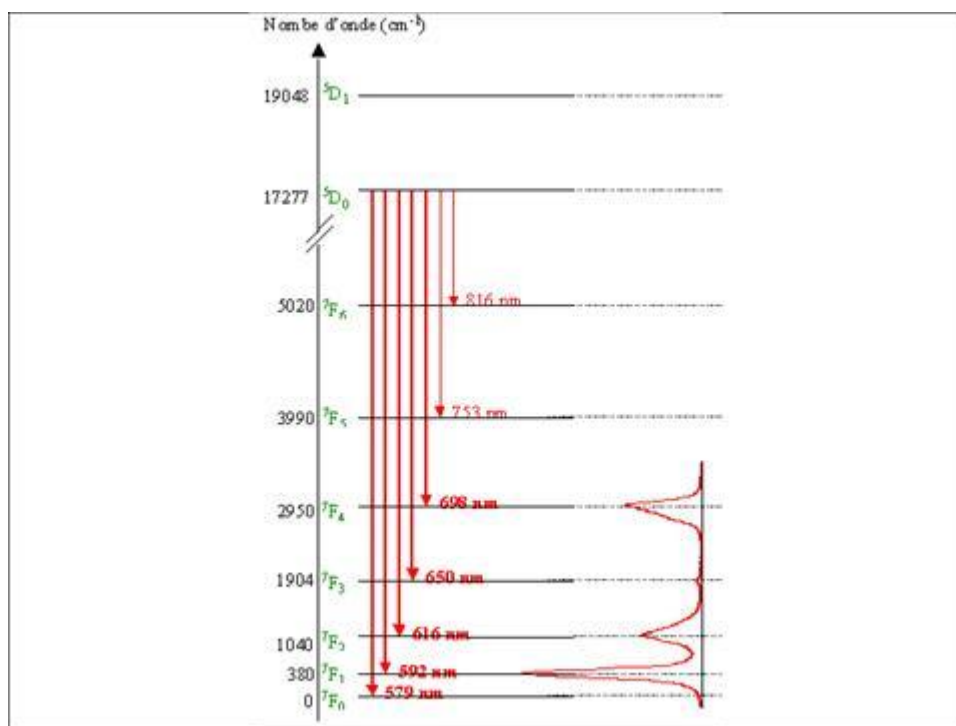


Figure I-13 : Niveaux d'énergie de l'ion aquo $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$

La transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ autour de 580 nm est un dipôle électrique et est interdite par les règles de sélection. Son intensité est donc extrêmement faible. Cependant, si l'ion se trouve dans une géométrie non centro-symétrique, cette interdiction est partiellement levée, et la transition peut voir son intensité augmenter (Jørgensen & Judd 1964; Judd 1962; Ofelt 1962). De plus, cette transition ayant une dégénérescence nulle, elle caractérise chaque espèce par un pic unique, quelle que soit sa symétrie (Choppin & Peterman 1998). La transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, qui est un dipôle magnétique, est moins soumise (que les autres transitions) à la spéciation de l'Eu(III). Il existe cependant des cas où c'est cette transition qui montre les modifications les plus importantes (Chauvin et al. 2007; Colette et al. 2004). D'autres transitions sont particulièrement sensibles à l'environnement de l'ion ; elles sont qualifiées d'hypersensibles (Jørgensen & Judd 1964). Dans le cas de Eu(III) la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ autour de 616 nm, qui est un dipôle électrique est une transition hypersensible ainsi que $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ vers 700 nm à moindre échelle.

Le ratio d'asymétrie, défini comme étant le rapport des pics correspondants aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, donne une information sur la symétrie autour de l'Eu(III). Ce ratio dépend de la polarité des ligands, du rapport de concentration entre ligand et ion, et de la constante diélectrique du milieu (Marmodée et al. 2009).

En solution aqueuse, le couplage des états excités d'Eu(III) avec les oscillateurs O-H des molécules d'eau présentes en première sphère de coordination du centre métallique fournit un mécanisme efficace de désexcitation non radiative des états excités du cation. Le temps de vie de l'euprium(III) dans ces conditions est alors d'environ 110 μ s (Horrocks & Sudnick 1979). Ce dernier varie lorsque les molécules d'eau en sphère interne sont remplacées par d'autres ligands. En utilisant des mélanges H₂O/D₂O, différents auteurs ont déterminé des relations linéaires reliant le nombre de molécules d'eau en sphère interne au temps de vie du cation dans l'eau (Horrocks & Sudnick 1979 ; Supkowski & Horrocks 2002). L'une des relations les plus utilisée est celle déterminée par Kimura & Kato (1998) :

$$n = \frac{1,07}{\tau(\text{ms})} - 0,62 \quad (5)$$

2.3 SPECIATION EN PRESENCE D'HYDROXYDES ET DE CARBONATES

En solution, en présence d'ions carbonate et/ou d'ions hydroxyde, il peut se former différents complexes d'Eu(III). En fonction des constantes thermodynamiques disponibles dans la littérature (Tableau I-3), la spéciation de Eu(III) en fonction du pH et à pression partielle de CO₂(g) ambiante est présenté sur la Figure I-14.

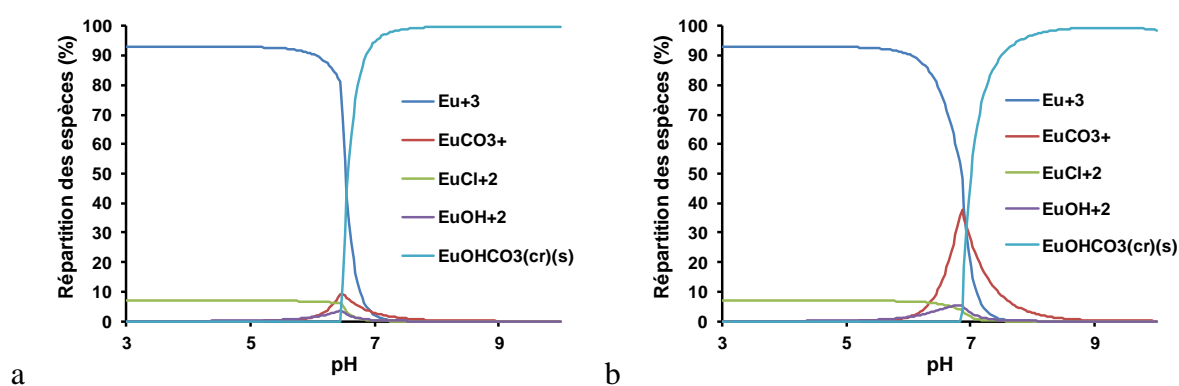


Figure I-14 : Spéciation de Eu(III) en système ouvert, en prenant en compte les ions hydroxyde et carbonate dont les constantes de formation sont données dans le Tableau I-3. La concentration en Eu(III) total est fixée à 10^{-5} (a) et 10^{-6} (b) mol.L⁻¹, $P(\text{CO}_2) = 10^{-3,5}$ atm, $I = 0,01$ mol.L⁻¹.

Tableau I-3: Constantes thermodynamiques de Eu(III) en prenant en compte les complexes et solides hydroxyde et carbonate. Les constantes sont données à dilution infinie (extrait de Hummel et al. 2002) (sauf ^a : issue de (Vercouter 2005), ramenée à dilution infinie)

Espèce formée	log β
Hydroxydes	
$\text{Eu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{EuOH}^{2+} + \text{H}^+$	-7,64
$\text{Eu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-15,1
$\text{Eu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-23,7
Carbonates	
$\text{Eu}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{EuCO}_3^+$	8,1
$\text{Eu}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$	12,1
$\text{Eu}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	13,2 ^a
Chlorures	
$\text{Eu}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{EuCl}^{2+}$	1,1
$\text{Eu}^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{EuCl}_2^+$	1,5
Solides	
$\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Eu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	17,6
$\text{EuOHCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Eu}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-21,7
$\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Eu}^{3+} + 3 \text{CO}_3^{2-}$	-35

Ainsi dans un système pour lequel $[\text{Eu(III)}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $I = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, à pH 5,5, environ 93% de Eu(III) est sous forme Eu^{3+} et 6% sous forme EuCl^{2+} ; les espèces minoritaires (moins de 0,2% chacun) étant EuOH^{2+} , EuCl_2^+ et EuCO_3^+ .

2.4 PROPRIETES DE L'EUROPIUM, SYNTHÈSE

Après excitation par une onde laser, Eu(III) retourne dans son état fondamental en émettant de la luminescence. En particulier la bande correspondant à la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ est dite hypersensible et son intensité varie de façon importante avec l'environnement chimique

de Eu(III) tandis que celle correspondant à $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ est peu sensible à la spéciation. Les rapports d'intensité entre les pics correspondant à ces deux transitions et les temps de déclin de luminescence permettent de caractériser l'environnement chimique de l'élément en solution, sans perturber l'équilibre. Au-delà de pH 6, il se forme des complexes et précipité impliquant les ions hydroxyde et carbonate qui ne peuvent pas être négligés.

3 SYSTEMES BINAIRE LANTHANIDES-ACTINIDES/OXYDES

3.1 SYSTEME BINAIRE EUROPIUM/ALUMINE

3.1.1 Isothermes

L'adsorption de Eu(III) sur l'alumine est rapide, une trentaine d'heures permettent d'atteindre l'équilibre (Xu et al. 2005). Elle est accrue lorsque le pH augmente (Pathak & Choppin 2007; Rabung et al. 2000; Shiao et al. 1981) car la charge positive de l'oxyde diminue. Le front de sorption de Eu(III) sur l'alumine est situé entre pH 5 et 8 (Janot 2011; Rabung et al. 2000). Pour un pH compris entre 5 et 9, la sorption dépend plus du pH que de la concentration en sel de fond du milieu (Janot 2011; Shiao et al. 1981). Cependant, au-delà de pH 9, la force ionique devient un paramètre important en milieu NaCl (Shiao et al. 1981). A pH 5, Wang *et al.* (2000) montrent que la force ionique ne modifie pas le coefficient de distribution de Eu(III) entre la phase solide et la solution, pour $0,5 < I \text{ (mol.L}^{-1}\text{, NaCl)} < 4$. De plus, ces mêmes auteurs montrent une réversibilité de la sorption de Eu(III) sur l'alumine pour les pH < 5 (la structure de l'oxyde n'étant pas précisée). En effet, comme le montre la Figure I-15, les points présentant la sorption et la désorption sont superposés.

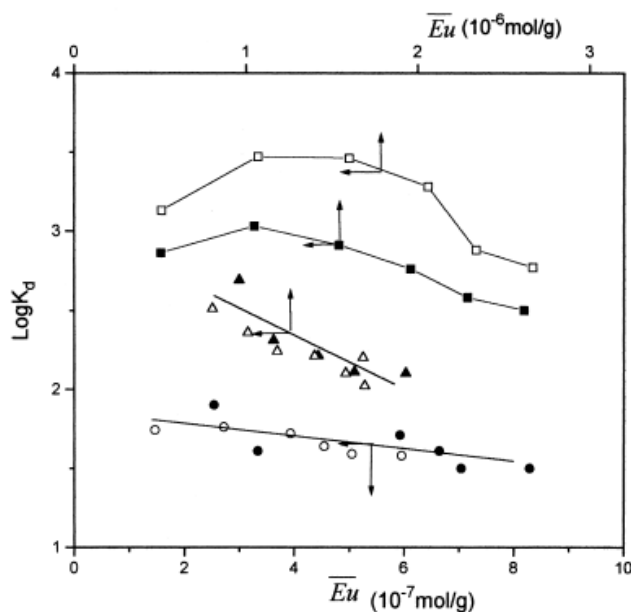


Fig. 3. The plots of $\log K_d$ of values for sorption and desorption of Eu(III) on alumina against solid phase concentration \overline{Eu} . $T = 25^\circ\text{C}$, $V/S = 100/1$, $C_{\text{NaCl}} = 1 \text{ mol/l}$. (●) sorption, $\text{pH} = 4.4 \pm 0.1$, (○) desorption, $\text{pH} = 4.4 \pm 0.1$, (▲) sorption, $\text{pH} = 4.6 \pm 0.1$, $C_{\text{FA}} = 0.35 \text{ mg/l}$, (△) desorption, $\text{pH} = 4.6 \pm 0.1$, $C_{\text{FA}} = 0.35 \text{ mg/l}$, (■) sorption, $\text{pH} = 5.7 \pm 0.1$, (□) desorption, $\text{pH} = 5.7 \pm 0.1$.

Figure I-15 : Etude de la réversibilité de la sorption de Eu(III) sur l'alumine pour trois valeurs de pH (de haut en bas: 4,4 ; 4,6 ; 5,7) (extrait de Wang et al. 2000).

Cette réversibilité est confirmée par Xu *et al* (2005) pour pH 4,4. Il y a cependant une légère différence pour la sorption et la désorption à pH 5,7 (Wang et al. 2000) comme cela est présenté sur la Figure I-15. Même à $\text{pH} < \text{PIE}$, Eu(III) s'adsorbe à la surface de l'alumine par interaction avec les sites hydroxyle. Plusieurs réactions sont susceptibles de se produire : échange ionique, hydrolyse de surface, ou réaction de complexation de surface.

3.1.2 Etude du système binaire par SLRT

Pour le système binaire Eu(III)/ Al_2O_3 , Rabung *et al.* (2000) et Janot *et al.* (2011) ont étudié l'influence du pH sur les spectres et les temps de déclin de luminescence. Dans les deux études, les positions et formes des transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ne sont pas modifiées. Lorsque le pH augmente, le ratio d'asymétrie augmente; passant pour Janot (2011) de 0,5 (pH 4) à 2 (pH 8) et pour Rabung *et al.* (2000) de 0,5 (pH4) à 3,2 (pH 8). Notons que les expériences de Janot *et al.* (2011) ont été menées sur un réseau plus résolutif que pour Rabung *et al.* (2000) (600 traits dans pour Janot *et al.* (2011) contre 300 traits pour Rabung *et al.* (2000)). Le rapport $^7\text{F}_2/^7\text{F}_1$ à pH 8 de Rabung *et al.* (2000) est donc plus soumis à la convolution avec les paramètres de l'appareillage. Egalement, pour ces études (Janot 2011; Janot et al. 2011; Rabung et al. 2000) les temps de déclin de luminescence passent de 110 μs

(pH 5) à 250 μ s (pH 8). Dans ces deux études, les déclins de luminescence sont mono-exponentiels. Rabung *et al.* (2000) concluent à une diminution du nombre de molécules d'eau en sphère interne autour de Eu(III), et à la formation de complexes de sphère interne entre l'euporium et la surface de l'alumine. Néanmoins, ces auteurs précisent que pour pH > 7, le CO₂ doit être pris en compte, pour complexation avec Eu(III), ou adsorption sur la surface.

3.1.3 Modélisation

Selon les études et les phases utilisées, les auteurs prennent en compte un seul ou deux types de sites de surface sur le(s)quel(s) Eu(III) peut se sorber. Tochiyama *et al.* (1996) vérifient l'hypothèse d'un seul type de site de surface pour l'oxyde d'aluminium qui a été synthétisé dans leur laboratoire. Sur cette surface, ils n'observent pas de saturation de complexation lorsque la concentration en Eu(III) augmente, ce qu'ils expliquent par la formation de précipité de surface et d'une solution solide (oxyde mixte). Selon Rabung *et al.* (2000), l'alumine- γ commerciale utilisée (Degussa) posséderait deux types de sites de surface. Cela a déjà été observé sur l'alumine par des mesures EXAFS (Bargar *et al.* 1997), et s'explique par la présence de différents plans cristallographiques. Les sites forts sont saturés pour de faibles concentrations en cation, tandis que les sites faibles sont mis en jeu pour les concentrations importantes en cation, lorsque les sites forts sont saturés. Dans la limite de pH < 6 et pour des concentrations faibles en cation (< 10⁻⁶ mol.L⁻¹), Rabung *et al.* (2000) et Janot (2011 ; Soumise) décrivent la sorption Eu(III)/alumine par un complexe de surface monodentate. Pour les pH supérieurs, les auteurs concluent sur la nécessité de poursuivre les analyses afin de déterminer plus précisément le nombre et la nature des espèces adsorbées à la surface de l'alumine. En effet, lorsque les conditions d'étude changent, la spéciation de Eu(III) est modifiée. Bradbury & Baeyens (2002) ou Alliot *et al.* (2006), en milieu plus basique, doivent inclure des hydroxydes d'Eu(III) qui s'adsorbent à la surface de l'oxyde.

3.1.4 Etude RMN

Huittinen *et al.* (2011) ont étudié la sorption de Eu(III) et Y(III) (terre rare, mais non lanthanide) sur l'alumine par RMN ¹H ; ce sont donc les échanges de protons dans la couche d'hydratation de l'alumine qui sont observés. Pour cela, les cations ont été mis au contact de l'oxyde à pH 8, séparés par ultracentrifugation, puis l'oxyde restant a été séché et analysé en RMN. Les spectres obtenus en présence d'Eu(III) sont fortement modifiés. Cependant, Eu(III) étant paramagnétique, il n'est pas possible de conclure quand à l'origine des modifications. Il pourrait s'agir de l'influence de la sorption de Eu(III) sur l'alumine ou seulement du paramagnétisme de Eu(III). En revanche, pour Y(III), les changements spectraux observés sont

dus à la sorption de Y(III) sur l'alumine. De plus, il existe différents sites à la surface de l'alumine (tétraédrique, octaédrique...) comme le montre la Figure I-16; l'acidité des protons augmente de la forme I vers la forme III.

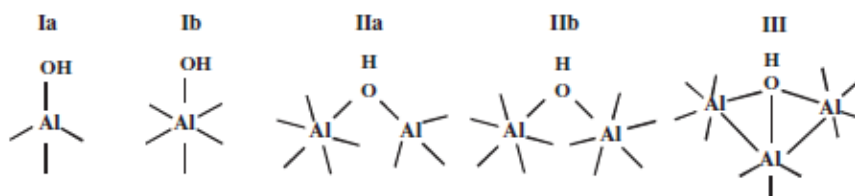


Fig. 5. Five different surface hydroxyl groups are defined for γ -alumina according to the Knözinger and Rathnasamy model [36].

Figure I-16 : Schématisation des 5 groupes hydroxyle définis par le modèle de Knözinger & Rathnasamy (issu de Huittinen et al. 2011).

Cependant, il semble que l'acidité ne soit pas la seule explication pour la sorption de Y(III). En effet, les protons impliqués pour la sorption de Y(III) ne semblent pas être les plus acides, mais ceux se trouvant sur les sites simplement ou doublement coordonnés, c'est à dire ceux où l'oxygène est lié à 1 ou 2 aluminium (I ou II). Les sites triplement coordonnés (III) sont moins réactifs que les hydroxyles simplement ou doublement coordonnés.

3.2 SYSTEMES BINAIRES EUROPIUM/HEMATITE

Le processus de sorption de Eu(III) sur l'hématite est réversible pour les pH entre 5 et 6. (Rabung et al. 1998b). Rabung *et al* (1998b) ont utilisé des dosages par ICP et spectrométrie- γ (après centrifugation), afin de doser Eu(III) restant dans le surnageant après contact avec l'hématite. Ils ont comparé leurs résultats avec une modélisation par la complexation de surface.

Pour cette étude, les auteurs montrent un décalage du front de sorption vers les pH plus élevés lorsque le rapport $[Eu(III)]/[≡SOH]$ augmente ($[≡SOH]$ étant la concentration en site disponible sur l'oxyde), ce qui indique un écart à l'idéalité. De plus, les isothermes n'ont pas la forme usuelle des isothermes de Langmuir. Il est donc possible de distinguer deux comportements, selon la concentration en Eu(III) (Rabung et al. 1998b):

- Dans le domaine des concentrations faibles en Eu(III) ($<10^{-7}$ mol.L $^{-1}$), les isothermes d'adsorption montrent que le palier de sorption (100% de Eu(III) introduit est adsorbé) est atteint pour pH < PCN, alors que les répulsions électrostatiques sont présentes. Ainsi, le potentiel de surface de l'oxyde n'influe pas de manière significative sur la formation de complexes de sphère interne.

Dans ces conditions, en prenant le modèle de complexation de surface, il est possible de considérer que Eu(III) n'interagit qu'avec les sites « forts » (Rabung et al. 1998b). Le coefficient de distribution (K_d) de Eu(III) entre la surface et la solution dépend du pH, mais pas de la concentration en Eu(III) (Rabung et al. 1998b).

- Pour les concentrations plus élevées en Eu(III), une limitation du formalisme précédent apparaît. Pour décrire la non-idéalité du système, il est envisagé de prendre en compte un terme électrostatique pour les ions Eu^{3+} adsorbés à la surface. De plus, même si la formation d'espèces polynucléaires et la précipitation de surface sont possibles, la présence de plusieurs sites avec des forces de complexation différentes semble plus probable. Les auteurs proposent alors une superposition de plusieurs isothermes pour décrire le système.

Enfin, Rabung *et al.* (1998b) précisent qu'à $\text{pH} < 6$, ni les complexes carbonates ni les complexes hydroxydes ne sont à prendre en compte dans ce système. A pH 5 et 6, la sorption est réversible après 14 jours, quelle que soit la concentration en Eu(III).

3.3 BINAIRES Cm,Am,La(III)/OXYDES D'ALUMINIUM ET DE FER

Marmier et al. (1999) ont montré que le front de sorption du La(III) est décalé vers les pH plus élevés lorsque la concentration en La(III) augmente. Pour cette étude, les ajustements obtenus avec les modèles CCM et DLM donnent des résultats très similaires, en revanche, les ajustements obtenus avec un modèle sans électrostatique ne permettent pas de décrire convenablement les résultats expérimentaux. Tao *et al.* (2003 ; Tao et al. 2006) ont montré que la sorption d'Am(III) sur l'alumine (chromatographique) augmente avec la force ionique du milieu (à pH 4,7 et 4,9 en milieu NaNO_3 , (Tao et al. 2003)) et que la sorption de Am(III) sur l'hématite atteint un plateau autour de 60% d'Am(III) introduit sorbé à pH 5,5 (Tao et al. 2006). Sakuragi *et al.* (2004) montrent que les fronts de sorption de Eu(III) et Am(III) sur l'hématite sont très similaires avec 100% de cation sorbé pour $\text{pH} > 7$. Stumpf *et al.* (2002), Sakuragi *et al.* (2004) et Rabung *et al.* (2006) concluent sur la formation de complexes de sphère interne entre le cation et des oxydes. En fonction du pH, au moins deux types d'espèces ont été mis en évidence pour la sorption du Cm(III) sur l'alumine (Rabung et al. 2006) et sur la gibbsite (Huittinen et al. 2009). La nature exacte des espèces de surface n'est cependant pas élucidée (Rabung et al. 2006). Huittinen *et al.* (2009) proposent un troisième complexe impliquant de la co-précipitation ou de l'incorporation de Cm(III) dans la gibbsite

alors que Rabung *et al.* (2006) montrent que les valeurs mesurées pour le temps de déclin de luminescence de Cm(III) ne sont pas compatibles avec cette conclusion. Stumpf *et al.* (2001b) argumentent également en faveur de la formation de complexes de sphère interne entre Cm(III) et l'alumine plutôt qu'en faveur de précipitation de surface. Dans ces trois études (Huittinen *et al.* 2009; Rabung *et al.* 2006; Stumpf *et al.* 2001b), les auteurs travaillent en milieu décarbonaté. De plus, des expériences réalisées en EXAFS (Rabung *et al.* 2006) sur les analogues Gd et Lu montrent que ce sont des complexes de sphère interne qui sont formés à la surface de l'alumine avec ces cations.

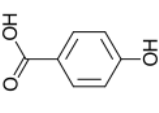
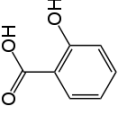
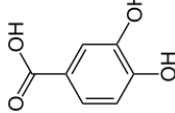
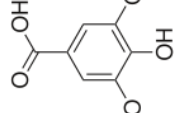
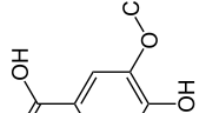
3.4 SORPTION DE EU(III), CM(III) ET AM(III) SUR LES OXYDES DE FER ET D'ALUMINIUM : SYNTHESE.

Les fronts de sorption de Eu(III), Cm(III) et Am(III) sur les oxydes de fer et d'aluminium se situent entre pH 5 et pH 8. Des complexes de sphère interne sont formés et, en général, plusieurs sites d'énergies différentes sont nécessaires pour décrire la sorption sur toute la gamme de pH, les sites d'énergies les plus fortes étant saturés les premiers. La nature exacte des espèces sorbées ne peut cependant pas être systématiquement élucidée en raison de la complexité des systèmes pour les pH élevés (> 6) du fait de la présence des ions carbonate et hydroxyde.

4 PROPRIETES ET ETUDE DES ACIDES PHENOLIQUES

Les acides phénoliques sont des composés qui possèdent une fonction carboxylique et au moins un groupement phénolique (Dalton *et al.* 1989). Le plus simple de cette famille est l'acide parahydroxybenzoïque (cf Tableau I- 4). Les caractéristiques de cinq acides phénoliques sont regroupées dans le Tableau I- 4. Pour cette étude, pK_{a1} est le pK_a pour la fonction la plus acide, c'est à dire la fonction carboxylique.

Tableau I- 4 : Caractéristique de 5 acides phénoliques

Formule	M (g.mol ⁻¹)	Nom courant (abréviation)	Nom chimique: Acide...	pK _{a1}	pK _{a2}	Méthode	I (mol.L ⁻¹)	Référence
	138,1043	p-hydroxy- benzoïque (HPHb)	4-hydroxy- benzoïque	4,38 4,58 4,26 4,3	8,97 9,46 8,85 8,68	POT - CE CALC	0,1 (KCl) 0 NM 0	(Erdemgil et al. 2007) (Strobel 2001) (Ozkorucuklu et al. 2009) SPARC in (Ozkorucuklu et al. 2009)
	138,1043	Salicylique	2-hydroxy- benzoïque	2,97 2,93	13,7 ND	- CE	0 0,02	(Strobel 2001) (Geiser et al. 2005)
	154,1199	Protocatéchique (HProto)	3,4-dihydroxy- benzoïque	4,38 3,86 4,49 4,22 4,35 4,19	8,74 9,47 8,75 8,67 8,79 7,86	POT POT - CE POT CALC	0,1 (KCl) 0,1 (KNO ₃) 0 NM 0,1 (NaClO ₄) 0	(Erdemgil et al. 2007) (Borges et al. 2005) (Strobel 2001) (Ozkorucuklu et al. 2009) (Ishimitsu et al. 1977) SPARC in (Ozkorucuklu et al. 2009)
	170,1193	Gallique (HGal)	3,4,5- trihydroxy- benzoïque	4,24 4,44 4,11 4,09	8,67 9,11 8,47 7,3	POT - CE CALC	0,1 (KCl) 0 NM 0	(Erdemgil et al. 2007) (Strobel 2001) (Ozkorucuklu et al. 2009) SPARC in (Ozkorucuklu et al. 2009)
	168,1464	Vanillique (HVan)	4-hydroxy-3- methoxy- benzoïque	4,16 4,31 4,17 4,08	8,96 8,81 8,81 8,54	SPECTRO POT CE CALC	0,1 (NaCl) 0,1 (KCl) NM 0	(Beltran et al. 2003) (Erdemgil et al. 2007) (Ozkorucuklu et al. 2009) SPARC in (Ozkorucuklu et al. 2009)

POT: potentiometry, CE: capillary Electrophoresis, CALC: calculation using SPARC online, SPECTRO: UV-Vis spectroscopy, NM: Not Mentioned, ND: Not Determined

4.1 PRESENCE DES ACIDE PHENOLIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT

Dans la nature, les acides phénoliques sont issus de la décomposition des résidus de plantes et produits par des microorganismes, par dégradation microbienne. La composition phénolique des sols est largement influencée par la végétation, les caractéristiques des sols, les cultures, les conditions climatiques et les acides phénoliques pourraient être des intermédiaires dans la formation des substances humiques (Riffaldi et al. 1990). Ils sont retrouvés dans de nombreux végétaux, notamment, dans l'écorce, le bois, et les feuilles de différents arbres (chêne, bouleau, épicéa, eucalyptus, marronnier), et dans des poussières à proximité (Bedgood et al. 2005). Ils sont également présents dans le liège (Conde et al. 1998). Kögel & Zech (1985) quantifient le contenu en acides phénoliques de différentes couches du sol sous un anarcadier.* Il en ressort que l'acide gallique est l'acide présent en plus grande quantités dans les couches supérieures. De plus, ces auteurs (Kogel & Zech 1985) montrent que les acides parahydroxybenzoïque et gallique ont leur concentration qui diminuent avec la profondeur, tandis qu'elle augmente pour l'acide protocatéchique.

A faible concentration, les acides phénoliques agissent comme substrat pour les microbes mais pour des concentrations de l'ordre de 200 à 340 mg.kg⁻¹ de matière organique ils peuvent inhiber les activités fongiques et bactériennes (Suominen et al. 2003), principales fonction des parabènes. En particulier ce sont des inhibiteurs de croissance pour de jeunes plantes (Huang et al. 1977).

En milieu naturel, l'acide parahydroxybenzoïque, également précurseur des parabènes, est présent à des concentrations allant de 10⁻⁴ à 10⁻⁶ mol.L⁻¹ (Kung & McBride 1989). Bedgood *et al.* (2005) ont identifié l'acide gallique dans l'écorce, le bois et les feuilles d'eucalyptus et les acides protocatéchique et vanillique dans l'écorce seulement. Bien qu'il y ait des variations importantes des distributions qualitative et quantitative des acides phénoliques dans les différents types d'arbres, il est important de souligner qu'un grand nombre de ces composés est commun à plusieurs espèces. La présence et la quantité des composés phénoliques au sein d'une espèce est susceptible d'évoluer au cours de la vie du végétal (Bedgood et al. 2005).

Suominen *et al.* (2003) ont caractérisé la matière organique présente à proximité de différents arbres. Il en ressort que les concentrations en acides protocatéchique,

* arbre ayant pour fruit la noix de cajou

pyrocatéchuique,^{*} vanillique, et parahydroxybenzoïque sont similaires pour tous les types de sols dont les pH s'étendent de 4,2 à 4,7 selon les échantillons. La somme des concentrations des 6 acides phénoliques les plus abondants dans les sols (férulique[†] et para-coumarique,[‡] protocatéchuique, pyrocatéchuique, vanillique, et para-hydroxybenzoïque) est comprise entre 300 et 660 mg d'acide par kg de matière organique selon l'espèce de l'arbre. La Figure I-17 présente la répartition de ces six acides selon les espèces.

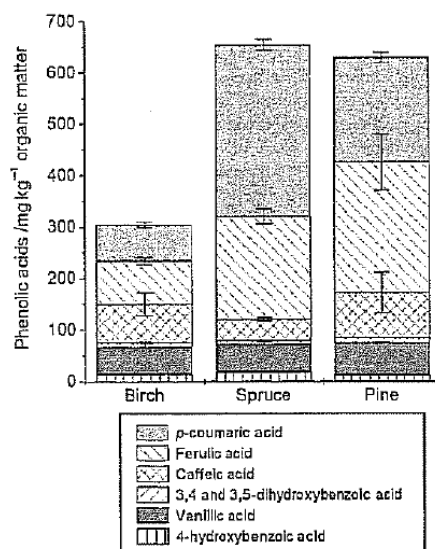


Figure 4 Concentrations of the most abundant phenolic acids in humus layers. Values are means of three plots. Error bars indicate standard errors.

Figure I-17 : Concentrations en acides phénoliques les plus abondants dans les couches d'humus prélevées sous trois espèces d'arbres (de gauche à droite: bouleau, épicéa, pin) (extrait de Suominen et al. 2003)

Hassan *et al.* (2011) ont étudié la composition phénolique d'un extrait de mangue et ont obtenu les abondances relatives données dans la Figure I-18.

* acide 2,3-dihydroxybenzoïque

† acide 3-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)prop-2-énoïque

‡ acide 3-(4-hydroxyphényl)-prop-2-énoïque

Table 1. Sixteen Phenolic Compounds Identified by HPLC–ESI-MS and Their Intensity in Peel of *Mangifera pajang* Kort.^a

peak no.	<i>t_R</i> , min	compound	UV λ_{max} , nm	MW	[M + H] ⁺ (<i>m/z</i>)	[M – H] [–] (<i>m/z</i>)	relative abundance
1	12.4	gallic acid	218	170.12	nd	169.07	3.3×10^6
2	15.4	protocatechuic acid	220, 280	154.12	nd	153.00	9.4×10^6
3	15.9	catechin	231, 280	290.2	nd	289.15	7.2×10^6
4	16.4	chlorogenic acid	225, 244, 335, 396	354.31	355.07	353.02 ^b	1.1×10^7
5	16.7	methyl gallate	220, 322	184.04	nd	183.06	1.4×10^6
6	17.5	mangiferin	241, 317, 365	422.33	423.06 ^b	421.00	1.0×10^7
7	17.8	4-hydroxybenzoic acid	216, 253	138.12	139.11 ^b	137.05	1.7×10^6
8	18.2	vanillic acid	220, 260, 280, 322	168.04	168.15	167.06 ^b	8.5×10^5
9	18.7	ethyl gallate	220, 322	198.17	nd	197.00	5.3×10^6
10	19.8	<i>p</i> -coumaric acid	228, 275, 324	164.16	nd	163.08	6.2×10^6
11	20.4	ferulic acid	220, 322	194.18	nd	193.03	1.3×10^7
12	20.6	rutin	220, 256, 355	610.16	611.13 ^b	609.07	6.6×10^6
13	21.7	ellagic acid	219, 373	302.01	nd	301.10	2.9×10^6
14	22.6	morin	220, 252, 353	302.04	303.02 ^b	301.00	4.1×10^6
15	22.9	daidzein	248, 301	254.04	255.05 ^b	253.06	1.2×10^6
16	24.8	kaempferol	221, 265, 365	286.05	287.02 ^b	285.07	4.5×10^7

^a nd: not detected in signed mode. ^b Highest compound intensity in signed mode.

Figure I-18 : Composés phénoliques identifiés dans un extrait de mangue sauvage par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse avec ionisation par électronébulisation; abondance relative des différents composés (extrait de Hassan et al. 2011).

4.2 OXYDATION DES ACIDES PHENOLIQUES

Certains auteurs justifient l'étude d'acides organique contenant des fonctions phénoliques et/ou carboxyliques par le fait que ces acides constituent le premier pas vers la compréhension des substances humiques (Kuke et al. 2010; Marmodée et al. 2009; Montavon et al. 2004; Plancque et al. 2005; Primus & Kumke 2012; Rabung et al. 1998a). Kumke *et al.* (2010) ont montré par des analyses de spectroscopie UV-vis, de fluorescence et de chromatographie d'exclusion stérique que des molécules de taille plus petites que les substances humiques (notamment les acides benzoïque, phénoliques, et cinnamiques^{*}) sont présentes après une hydrolyse basique. En effet, les auteurs ont observé une augmentation significative de la fluorescence après hydrolyse, de même qu'une augmentation du rapport des intensités obtenues en spectroscopie UV-vis pour les longueurs d'onde à 254 et 203 nm, traduisant une augmentation effective du degré de fonctionnalité sur les cycles aromatiques. Ainsi, les acides phénoliques sont susceptibles d'être présents dans les études portant sur la matière organique extraite en milieu basique. Cependant ces acides phénoliques, plus simple que la matière organique peuvent également être dégradés irréversiblement en milieu basique.

^{*} acide (E)-3-phényl-prop-2-énoïque

4.2.1 Acide protocatéchique

La dégradation de l'acide protocatéchique a été mise en évidence sous l'action d'ozone, de peroxyde d'hydrogène ou de radiation UV (Benitez et al. 1996). Benitez *et al.* (1996) ont montré que 40% d'acide introduit est dégradé après 70 min d'exposition sous une irradiation UV (254nm). Hatzipanayioti *et al.* (2006) ont donné un chemin de réaction multi-étapes, en utilisant des calculs de DFT et des études RMN, pour expliquer la dégradation de l'acide protocatéchique par addition de dioxygène, induisant la formation d'un superoxo puis une ouverture du cycle.

4.2.2 Acide gallique

L'acide gallique peut s'auto-oxyder en présence d'oxygène dissous (Tulyathan et al. 1989) ou sous irradiation UV (Lucas et al. 2008). Cependant, Lucas *et al.* (2008) ont montré que la photo-oxydation de l'acide gallique due au seul rayonnement UV est négligeable. De plus, la dégradation de l'acide gallique en solution est facilement reconnaissable car la solution devient irréversiblement marron clair (Öhman & Sjöberg 1981).

4.3 ETUDE DES ACIDES PHENOLIQUES PAR CE

Le développement de la CE pour l'analyse des acides phénoliques est relativement récent, en alternative à la chromatographie en phase gazeuse, car, comme la chromatographie en phase liquide couplée à une détection UV, la CE ne nécessite pas d'étape de dérivation avant injection (Fan & Deng 2002; Javor et al. 2003). La CE présente aussi l'avantage de réduire les quantités d'échantillon et de solvant utilisés par rapport aux précédentes techniques citées. Cette technique a également été utilisée pour déterminer les pK_a d'acides phénoliques (2009).

En CE, pour étudier ces acides, la plupart des auteurs utilisent des capillaires de silice vierge. En effet, leur but est de séparer un mélange complexe de ces composés pour des identifications et/ou quantifications. Pour ces molécules, le pK_a correspondant au groupement carboxylique étant autour de 4,5 (cf. Tableau I- 4), lorsque le pH est supérieur à 5, les interactions avec les parois du capillaire sont négligeables. Cependant, Masselter *et al.* (1995) notent la présence d'interactions entre certains des composés qu'ils étudient et les parois du capillaire à pH 7,7. Néanmoins, les auteurs ne précisent pas quelles sont les molécules conduisant à des interactions avec les parois du capillaire, et ils n'étudient pas que des acides phénoliques.

Egalement, un faible pourcentage (5 à 20 %) de solvant organique (méthanol ou acétonitrile) est souvent ajouté au tampon-électrolyte pour réaliser la séparation d'un mélange

complexe contenant plusieurs acides phénoliques (Fukuji et al. 2010; Kvasnicka et al. 2008; Lima et al. 2007). Cela permet en effet de modifier la sélectivité et de réduire les interactions entre les analytes et les parois du capillaire. L'utilisation d'un solvant organique dans des études environnementales n'est pas envisageable car cela modifierait les interactions au sein du système étudié.

En ce qui concerne la détection, l'absorbance UV-visible est tout à fait adaptée pour ces molécules. Les longueurs d'onde utilisées sont variables selon les articles, mais le plus généralement dans l'UV proche ($\lambda < 300$ nm).

4.4 PROPRIÉTÉ DES ACIDES PHÉNOLIQUES, SYNTHÈSE

Le contenu en acides phénolique (nature et concentration) présent dans les feuilles et les écorces des arbres, ainsi que certains fruits et dans les humus sous les sols varie selon les espèces végétales. Certaines acides phénoliques, notamment les acides protocatéchique et gallique, peuvent s'oxyder sous l'effet des UV et/ou d'oxygène. L'étude de tels composés en électrophorèse capillaire est possible et peut nécessiter l'ajout d'un solvant organique.

5 SYSTÈMES BINAIRES EU(III)/ACIDE CARBOXYLIQUE

La formation de complexes entre cations métalliques et les acides organiques présents dans les sols et possédant des groupements carboxyliques et/ou alcoolique modifie la spéciation de ces derniers et donc, leur biodisponibilité. La spectroscopie UV-visible, la SLRT et les dosages potentiométriques constituent les principales méthodes analytiques utilisées pour étudier de tels systèmes. En potentiométrie, les concentrations en cations sont souvent de l'ordre du millimolaire (Arnaud & Georges 2000; Giroux et al. 2002; Powell & Taylor 1982; Turkel et al. 1999) tandis qu'en SLRT, il est possible de descendre à des concentrations de l'ordre du micromolaire (Barkleit et al. 2011; Stumpf et al. 2002). La modélisation moléculaire apporte un éclairage différent pour de telles analyses. A ce jour, les études portant sur les caractéristiques de complexation entre Eu(III), Am(III) et Cm(III) par les acides phénoliques sont peu nombreuses.

5.1 COMPLEXATION DE EU(III) PAR DES ACIDES CARBOXYLIQUES ALIPHATIQUES

La complexation de Eu(III) par l'acide glycolique* en SLRT a été étudiée par plusieurs auteurs. Stumpf *et al.* (2002) ont étudié la complexation de Eu(III) par l'acide glycolique en

* acide hydroxyacétique

SLRT en fonction du pH et de la concentration en Eu(III). Ils ont montré qu'entre pH 5,0 et 7,8, un complexe de stœchiométrie 1:1 est formé. Le temps de vie de Eu(III) lorsqu'il est complexé dans ces conditions est augmenté, passant de 110 μ s pour Eu(III) libre à 350 μ s à pH 6,9 en présence d'acide glycolique. Stumpf *et al.* (2002) ont utilisé une des relations (sans la préciser, cf. § 2.2.2) permettant de déduire du temps de vie le nombre de molécules d'eau (inhibiteur de fluorescence ou « quencher ») en sphère interne. Au-delà de pH 7, les auteurs ont mis en évidence l'apparition d'un complexe de stœchiométrie 1:3. Kuke *et al.* (2010) ont obtenu des résultats comparables pour ce système binaire; le temps de déclin de luminescence de Eu(III) à pH 5 est également augmenté; il passe de 110 μ s lorsque Eu(III) est libre à 390 μ s dans un mélange [acide]/[Eu(III)] = 6. Planque *et al.* (2005) déterminent une valeur pour la constante de complexation en SLRT et en ESI-MS de 2,1 ($\pm 0,2$) et 2,4 ($\pm 0,2$) respectivement, en accord avec les valeurs obtenues par d'autres auteurs avec d'autres techniques analytiques (Choppin & Schneide.Jk 1970; Grenthe 1962; Kolat & Powell 1962; Macero et al. 1965; Manning & Monk 1962).

Giroux *et al.* (2002) ont étudié la complexation de cinq lanthanides par l'acide gluconique et cinq dérivés à chaînes plus courtes par RMN et titrages potentiométriques. Ils en concluent que les constantes de complexation augmentent le long de la série des lanthanides et que les dérivés d'acide gluconique à chaînes plus courtes sont moins complexants que l'acide gluconique elle-même.

5.2 SYSTÈME EU(III)/ACIDE AROMATIQUE

Wang *et al.* (1999) ont déterminé les constantes de complexation entre Eu(III) et différents acides, dont l'acide benzoïque. Par ajustement, ils concluent sur la présence de deux complexes, c'est à dire les complexes Eu(III)/acide 1:1 et 1:2 dont les constantes déterminées, ramenées à force ionique nulle sont $\log \beta_1 = 2,51$ et $\log \beta_2 = 4,04$, respectivement.

Jain *et al.* (2009) ont étudié des complexes avec d'autres acides (phtalique,^{*} mandélique[†] et succinique). Ils ont déterminé les constantes de complexation et montrent que le temps de vie de luminescence (τ) augmente lorsque Eu(III) est complexé par ces acides, passant de 110 μ s à environ 180 μ s (pour les trois acides). Ils ont utilisé la relation de Kimura & Kato (1998) (Équation 5, cf. § 2.2.2) pour lier au nombre de molécules d'eau en sphère interne de Eu(III).

^{*} acide benzene-1,2-dicarboxylique

[†] acide 2-phenyl-2-hydroxyacetique

Le système binaire Eu(III)/acide salicylique* a été étudié par différents auteurs en SLRT, en considérant la luminescence émise soit par Eu(III), soit par l'acide. Aoyagi *et al.* (2004) ont montré que seul le complexe 1:1 entre Eu(III) et l'acide salicylique est formé. En présence d'acide salicylique, le temps de vie de luminescence de Eu(III) est plus faible que lorsque Eu(III) est seul en solution. Il existe, selon Kuke *et al.* (2010), un mécanisme d'inhibition particulier de Eu(III) (quenching), qui peut être un mécanisme de transfert d'énergie du ligand vers le cation métallique ou bien un couplage entre les ligands organiques, qui conduit à une désexcitation du complexe tout entier, probablement *via* le noyau aromatique (Kuke et al. 2010). De même, Primus *et al.* (2012) ont mis en évidence des transferts d'énergie complexes entre Eu(III) et l'acide salicylique et des processus de quenching. Les valeurs disponibles pour les constantes de complexation de Eu(III) par l'acide salicylique sont rassemblées dans le Tableau I-5.

Tableau I-5: constantes de complexation obtenues par différents auteurs pour le complexe 1:1 Eu(III)/acide Salicylique

$\log\beta_1$	Force ionique (mol.L ⁻¹)	pH	Température	référence
2,45	0	NC	25°C	(Wood 1993)
2,00	0,1 (NaClO ₄)	4	20°C	(Aoyagi et al. 2004)
2,00	0,1 (NaClO ₄)		25°C	(Hasegawa et al. 1989)

Egalement, Toraishi *et al.* (2005) ont montré par des études de modélisation moléculaire (DFT) que c'est un complexe 1:1 qui est formé entre Eu(III) et l'acide salicylique dont le groupement carboxylique est déprotoné. Ils ont mis en évidence que Eu(III) prend une position centrale au niveau du groupement carboxylique. Ces auteurs ont également montré que deux molécules d'eau sont exclues de la première sphère d'hydratation lors de la complexation de Eu(III) par le salicylate dont le groupement phénolique est déprotoné.

5.3 COMPLEXATION DES ACTINIDES PAR LES ACIDES AROMATIQUES

Barkleit et al. (2011) ont étudié la complexation de Am(III) par l'acide pyromellitique† par SLRT. Ils ont déterminé la présence d'un complexe 1 :1 par une analyse de pente et une

* acide 2-hydroxybenzoïque

† acide benzène 1,2,4,5-tétracarboxylique

valeur pour la constante de complexation $\log \beta_1 = 5,42$. Ils ont également mis en évidence une augmentation du temps de déclin de luminescence de Am(III) lorsque la concentration en acide augmente.

6 SYSTEMES BINAIRE ACIDES PHENOLIQUES/OXYDES

6.1 SORPTION D'ACIDES PHENOLIQUES SUR DES ECHANTILLONS DE SOLS NATURELS

Certaines réactions d'adsorption des acides phénoliques sur les sols sont réversibles, permettant à ces molécules d'être réintroduites dans les eaux circulantes après sorption (Dalton et al. 1989). Cependant une grande partie des réactions de sorption des acides phénoliques sur les sols est partiellement irréversible, incluant probablement des réactions du type échange de ligands, oxydation des acides phénoliques ou même une incorporation des acides phénoliques dans le matériel humique (Dalton et al. 1989). La rapidité avec laquelle les acides phénoliques sont adsorbés dépend de leur structure chimique (Dalton et al. 1989). Dalton *et al.* (1989) ont montré que les acides para-hydroxybenzoïque, vanillique, para-coumarique et férulique n'ont pas les mêmes comportements. En effet, dans leur étude, les auteurs ont ajoutés ces quatre acides à différents échantillons de sols (stérilisés au préalable et ne contenant pas d'acides phénoliques initialement) et ont constaté que la quantité d'acide adsorbée varie selon le type de sol, le temps de contact et le type de fonction portée par le noyau aromatique des acides. Dans tous les cas, entre 5 et 15 % de l'acide introduit est instantanément adsorbée. La sorption instantanée des acides phénoliques dans les sols (analyse après 2 minutes de contact entre l'acide et le sol) caractérise la capacité des sols à adsorber, oxyder les acides phénoliques avant que la dégradation microbienne ne soit active (Dalton et al. 1989). La présence de groupements méthoxy et acrylique sur le noyau aromatique des acides augmente la sorption de ces composés sur les sols. L'ordre de sorption est généralement le suivant : parahydroxybenzoïque < vanillique < p-coumarique < férulique (Dalton et al. 1989). Il faut préciser que les auteurs n'ont pas fixé le pH, mais ont travaillé avec le pH naturel des sols prélevés (Dalton et al. 1989). Dans cette étude, le pH des sols est supérieur aux pK_a des acides phénoliques ($4,7 < \text{pH} < 6,6$), qui sont donc chargés négativement et fortement susceptibles d'interagir avec des sites à la surface des oxydes. Ils peuvent se lier directement aux sites chargés positivement ou bien former des « ponts », par l'intermédiaire de cations échangeables avec les sites chargés négativement. Les auteurs précisent que l'extrapolation des données obtenues en laboratoire à ce qui se passe réellement

dans les sols est assez délicate car les traitements effectués sur les échantillons de sols pour réaliser les études (collectes, stockage, séchage, ...) peuvent modifier les propriétés physico-chimiques des sols (Dalton et al. 1989).

6.2 SORPTION SUR DES OXYDES SIMPLES (FER OU ALUMINIUM)

6.2.1 Introduction

La Figure I-19 montre les différentes structures envisageables pour les complexes de surface.

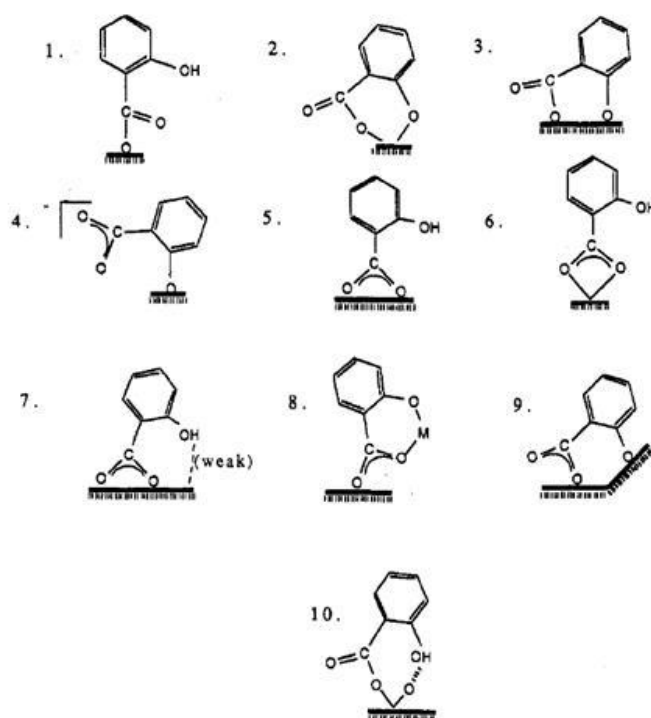


Figure I-19 : Structures possibles pour les complexes de surface entre le salicylate et les oxydes- (extrait de Biber & Stumm 1994)

La sorption d'acides carboxyliques sur les oxydes est maximale pour les pH proches du pK_a de l'acide (Alliot et al. 2005a; Hidber et al. 1997; Reiller 2010). Cela est particulièrement visible pour les acides benzoïque, salicylique, lactique,* 2,5-dihydroxybenzoïque sorbés sur l'alumine (Hidber et al. 1997). De plus, selon Hidber *et al.* (1997), une molécule qui possède plusieurs groupes ionisables, et donc plusieurs pK_a , a une gamme de sorption élargie par rapport à une molécule ne possédant qu'un seul groupe ionisable.

Cette partie porte sur les caractéristiques de la sorption sur les oxydes d'aluminium et de fer des acides d'intérêt (parahydroxybenzoïque, protocatéchique, gallique) ainsi que des

* acide 2-hydroxypropanoïque

molécules de la même famille (phénol, catéchol, acides dihydroxybenzoïques et trihydroxybenzoïques isomères de position...).

Plusieurs mécanismes ont été mis en avant pour expliquer l'adsorption d'acides organiques sur l'alumine, tels que les interactions électrostatiques, l'échange d'ion, et la formation de liaisons hydrogène. Il serait possible que les trois mécanismes soient mis en œuvre simultanément sur une même surface et leur importance dépend du type de site de surface mis en jeu (Thomas et al. 1989).

La sorption des acides phénoliques sur les oxydes de fer et d'aluminium dépend du pH, du nombre et de la position de groupements ionisables sur le noyau aromatique (Biber & Stumm 1994; Borah et al. 2007; Borah et al. 2011b; Borah et al. 2011c; Das et al. 2010; Das & Mahiuddin 2007; Das et al. 2004; Evanko & Dzombak 1998; Guan et al. 2007; Guan et al. 2006; Hidber et al. 1997; Kummert & Stumm 1980; Kung & McBride 1989; Szekeres et al. 1998). Chaque système binaire doit donc être étudié et toute généralisation (à une famille d'acide, à différents oxydes...) est très délicate. En effet, selon la position des groupements sur le noyau et les caractéristiques de l'oxyde, la formation de complexes bidendates et/ou binucléaires peut être envisagée. Les cinétiques de sorption sur l'alumine sont également variables et peuvent aller de quelques heures dans le cas de l'acide protocatéchique et du catéchol (Borah et al.) à 70h pour l'acide parahydroxybenzoïque (Das et al. 2010) (dans les deux cas, à pH 5 et en milieu NaCl).

6.2.2 Sorption de l'acide parahydroxybenzoïque

Dans le cas de l'acide parahydroxybenzoïque, des analyses par spectroscopie infrarouge ont montré que l'oxygène du groupement phénolique n'est pas déprotoné et n'interagit pas avec la surface de l'alumine (Das et al. 2010) pour les pH étudiés (de pH 5 à pH 9). La sorption est importante à faible pH et diminue lorsque le pH augmente, en lien avec une diminution de la charge positive de surface. Cette observation est confirmée par Evanko & Dzombak (1998) sur la goethite. Même lorsque le potentiel de surface est nul ou négatif, il y a adsorption du parahydroxybenzoate, ce qui signifie que l'interaction n'est pas de nature purement électrostatique. Il s'agirait d'un complexe de sphère externe pour les pH 5 et 6 et d'un complexe de sphère interne pour les pH 7, 8 et 9 (Das et al. 2010).

En comparaison avec ce qui est obtenu pour l'alumine, Das & Mahiuddin (2007) ont étudié la sorption de l'acide parahydroxybenzoïque sur l'hématite. Ils ont montré qu'un complexe de sphère externe est formé avec l'hématite et que le groupement phénolique n'est

pas impliqué en raison de sa position en para. En revanche, ils avancent que c'est un complexe bidentate qui est formé avec la goethite impliquant les deux oxygènes du groupement carboxylique. Kung & McBride (Kung & McBride 1989) ont également étudié la sorption de l'acide parahydroxybenzoïque sur différents oxydes de fer (sur une phase non-cristalline, et sur des phases ferrihydrite, hématite, goethite). Les caractéristiques de la sorption varient beaucoup selon la nature de l'oxyde étudié ce qui peut s'expliquer par les différences des phases cristallines, des densités de sites à la surface et de leur arrangement, et donc leur disponibilité (Kung & McBride 1989). La sorption est faible pour l'oxyde n'ayant pas de phase cristalline définie ce qui est inattendu du fait de la densité de sites importante (Kung & McBride 1989). Les auteurs expliquent cela par l'occupation des sites réactifs par les sulfates introduits au moment de la synthèse. Une variation de force ionique diminue la sorption dans le cas de l'hématite et de la goethite, en raison de l'effet de compétition qui apparaît pour les sites de sorption lorsque la force ionique augmente. La sorption de l'acide para-hydroxybenzoïque passe de 80% à 30% d'acide introduit sorbé dans le cas de l'hématite et de 25 à 5% environ pour la goethite lorsque la force ionique passe de 0 à 0,5 mol.L⁻¹. Les auteurs (Kung & McBride 1989) montrent également par des études DRIFT (Spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse par transformée de Fourier) que ce sont des complexes de sphère interne qui sont formés.

6.2.3 Sorption de l'acide salicylique

Kummert & Stumm (1980) ont corrélié la sorption de l'acide salicylique sur l'alumine à la formation de complexes en solution entre cet acide et des ions Al³⁺. Ils montrent qu'il est possible d'estimer de façon semi-quantitative la formation de complexes de surface en étudiant les complexes en solution comme cela est illustré sur la Figure I-20.

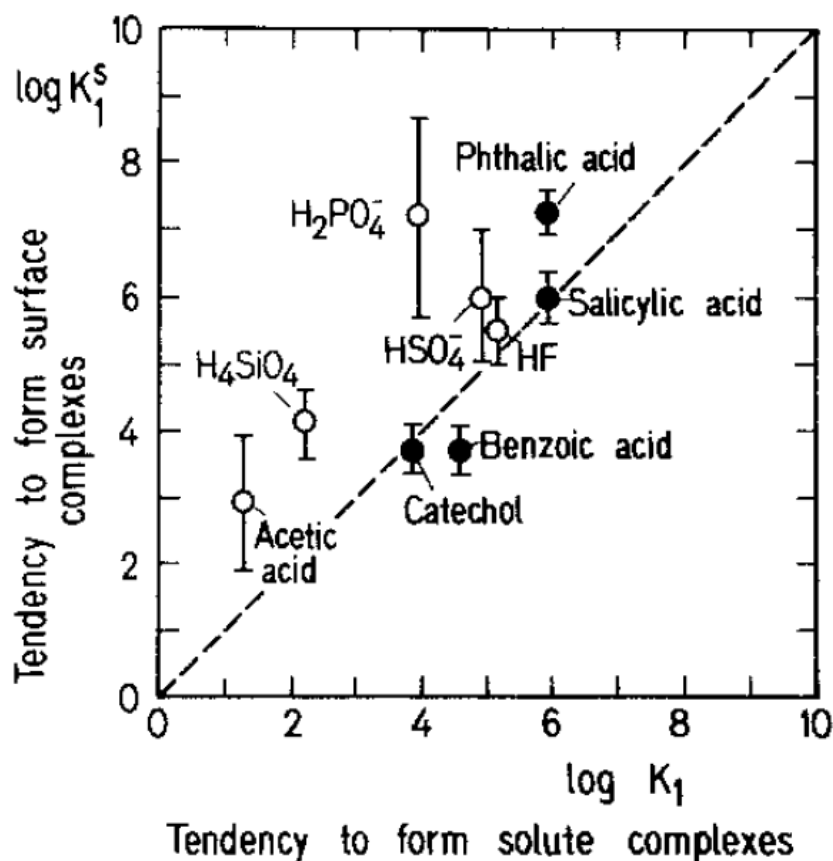
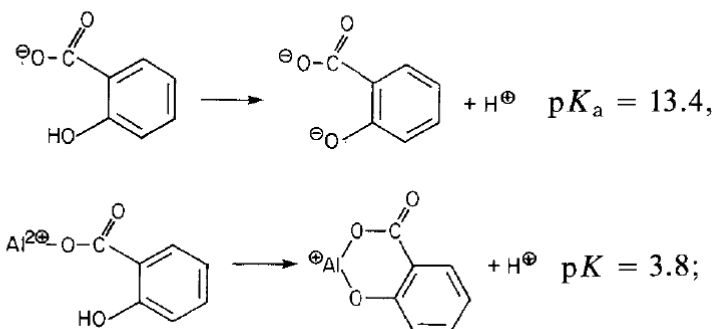


Figure I-20 : Corrélation entre la formation de complexes en solution entre Al^{3+} et les composés organiques (abscisses), et de complexes de surface entre l'alumine et les composés organiques (ordonnées) (extrait de Kummert & Stumm 1980)

Les constantes de stabilité des complexes de surface peuvent être estimées à partir des valeurs des constantes en solution. Il est alors possible de prédire de façon semi-quantitative l'importance de la sorption et la charge de surface résultante. Ces auteurs expliquent que les complexes en solution sont des complexes de sphère interne. Comme les tendances à former des complexes de surface ou des complexes en solution sont corrélées (Figure I-20), les auteurs en déduisent que cela signifie que ce sont également des complexes de sphère interne qui sont formés en surface. Une autre observation confirme cette interprétation : la surface de l'oxyde d'aluminium, ou plus spécifiquement, les ions Al^{3+} présents à la surface, agissant comme des acides de Lewis, augmentent l'acidité des espèces de surface. D'après les schémas et les valeurs des constantes donnés sur la Figure I-21, la constante d'acidité du groupement phénolique sur l'acide varie de plusieurs ordres de grandeur lorsque l'acide est complexé (en solution ou en complexation de surface).

in solution:



and on the surface:

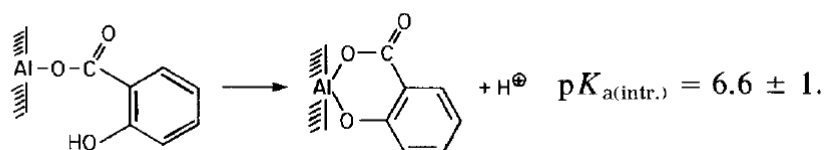


Figure I-21 : Schéma des différents complexes envisagés et valeurs des constantes (extrait de Kummert & Stumm 1980)

Les variations de la constante sont importantes et ne peuvent pas être expliquées en considérant uniquement un complexe de sphère externe. L'effet de charge d' Al^{3+} est plus masqué lorsque ce dernier est dans un oxyde, ce qui explique que la constante soit plus faible en présence d'un oxyde qu'en solution. Il est possible que ce soit un complexe bidentate qui se forme, comme c'est le cas lorsque Al^{3+} est en solution (Kummert & Stumm 1980). D'après la Figure I-21, la sorption se fait d'abord via le groupement carboxylique à faible pH puis le groupement phénolique peut être impliqué lorsque le pH augmente.

La sorption du salicylate sur l'alumine dépend principalement du pH, de la température et de la force ionique, elle est favorisée à faible pH (Kummert & Stumm 1980) et à température plus élevée (Das et al. 2004). Elle est réversible sur l'alumine- γ en modifiant le pH ou par dilution (Kummert & Stumm 1980). Pour un pH fixé, la quantité de salicylate adsorbé diminue lorsque la force ionique augmente. Cela peut s'expliquer par une diminution de l'épaisseur de la double couche à la surface de l'oxyde (Das et al. 2004) ou par un effet d'échange d'ion. Cette conclusion est partagée par Szekeres *et al.* (1998) à la condition que la concentration en salicylate soit faible, c'est à dire inférieure à $10^{-3,5} \text{ mol.L}^{-1}$; la concentration en alumine n'étant pas précisée. Si la concentration en salicylate est supérieure à cette valeur, ils observent une inversion des tendances; la sorption est plus importante pour les forces ioniques les plus élevées. Cela signifie qu'un nouveau mécanisme est à prendre en compte. Biber & Stumm (1994) ont montré par des études ATR-FTIR (Spectroscopie Infrarouge à

Transformée de Fourier à réflexion totale atténuée) que le salicylate est lié de façon monodentate à l'alumine- α via le groupement carboxylate à pH 5, ce qui est illustré par la structure 1 de la Figure I-19. Egalement, à pH 7, ces auteurs montrent que le salicylate n'est pas lié directement à l'alumine- γ via le groupement phénolate. Les études réalisées par Das *et al.* (2004) confirment ces résultats pour la sorption du salicylate l'alumine- α . Ces auteurs mettent également en évidence que le groupement phénolique n'est pas déprotoné (et donc non impliqué dans la sorption) pour les pH 5 et 7.

Biber & Stumm (1994) ont également étudié les complexes formés sur d'autres types d'alumine, notamment l'alumine- δ . La sorption se fait selon une réaction chimique et la liaison ne serait pas non plus dans ce cas uniquement de nature électrostatique. Les auteurs envisagent que le proton du groupement carboxylique de l'acide soit remplacé par un aluminium de la surface. Cela crée de nombreuses possibilités, illustrées par les structures 1, 5, 6, 7 et 10 de la Figure I-19.

Enfin, Kummert & Stumm (1980) concluent qu'il est peu probable qu'un acide, notamment l'acide salicylique, soit lié à deux sites différents à la surface de l'oxyde dans le cas de l'alumine car la distance moyenne entre deux groupes hydroxo sur l'oxyde est trop élevée.

Avec les oxydes de fer, selon la concentration en salicylate, deux cas sont à distinguer. Lorsque la concentration en acide est faible, il se forme des complexes n'impliquant qu'un atome d'aluminium de la surface et les 2 oxygènes des groupements phénoliques de l'acide. Cela est illustré par la structure 2 de la Figure I-19. Dans le cas où la concentration en salicylate augmente, il faut considérer une nouvelle espèce. Kummert et Stumm (1980) concluent, qu'à la différence de l'alumine, il est possible d'envisager des complexes impliquant deux groupes hydroxo de la surface de l'oxyde avec un seul salicylate, car la densité de ces sites à la surface de l'hématite est plus importante que celle de l'alumine. Ainsi, on peut se référer aux structures 3, 5 et 9 de la Figure I-19. Egalement, Yost *et al.* (1990) ont rapporté la formation de complexes binucléaires bidentates entre le salicylate et les ions Fe(III) en solution. Evanko & Dzombak (1998) ont montré que la sorption de l'acide salicylique sur la goethite est proche de celle sur l'alumine. Elle atteint un maximum de 60-70% pour les pH faibles (3-4) puis diminue lorsque le pH augmente.

6.2.4 Influence des substituants du noyau aromatique

Hidber *et al.* (1997) ont comparé la sorption de trois acides hydroxybenzoïques sur l'alumine- α et montrent que la présence d'un groupement phénoxy en position ortho (par rapport au groupement carboxylate) est la plus favorable pour avoir une sorption importante, comme cela est présenté sur la Figure I-22.

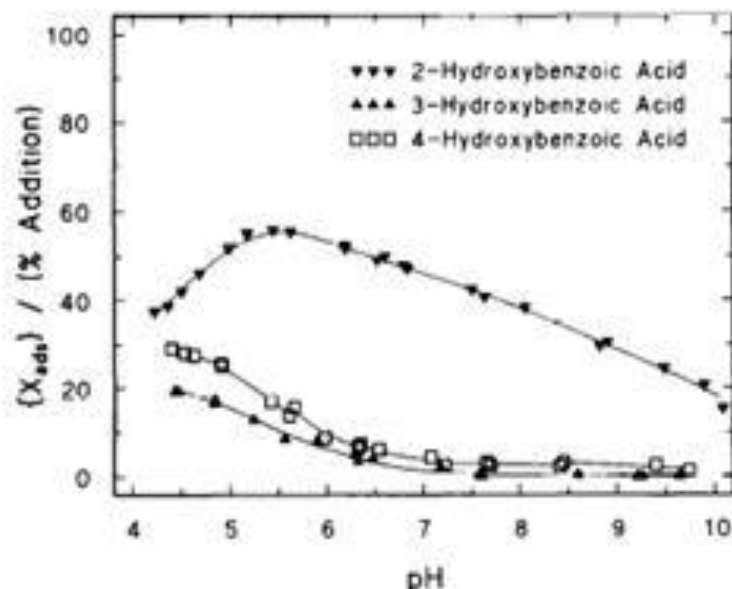


Fig. 5. Adsorption curves of 2-, 3- and 4-hydroxybenzoic acid on α - Al_2O_3 . The lines are intended as a guide to the eyes.

Figure I-22 : Evolution de la quantité d'acide sorbée sur l'alumine- α en fonction du pH pour 3 acide hydroxybenzoïques (extrait de Hidber et al. 1997).

En effet, dans le cas de l'acide salicylique, on pourrait envisager une sorption mettant en jeu les deux groupements présents sur le cycle (carboxylique et phénolique) tandis que pour les deux autres acides ce n'est pas envisageable. Pourtant, Das *et al.* (2004) et Biber & Stumm (1994) ont montré qu'il n'y a pas de complexe bidentate formé (cf. § 6.2.3).

Guan *et al.* (2006) étudient l'influence de la position des deux groupements OH sur le noyau aromatique pour des acides dihydroxybenzoïques lors de la sorption de ces acides sur un hydroxyde d'aluminium. Selon eux, tous les complexes de surface formés sont des complexes de sphère interne. Le groupement carboxylique joue un rôle très important pour les faibles pH (autour de 5) ou lorsque les groupements phénoliques ne sont pas voisins entre eux, ni avec le groupement carboxylique. L'engagement des groupements phénoliques dans la sorption augmente avec le pH, donc avec la déprotonation de ces groupes. La Figure I-23

montre comment les auteurs expliquent la sorption des acides en fonction des positions des groupements phénoliques.

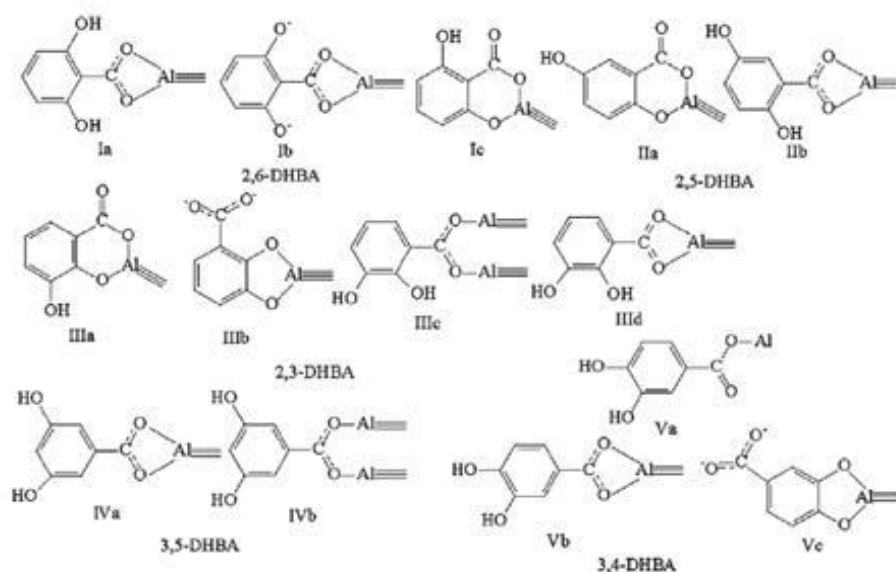


Fig. 4. Summary of the possible structures of the complexes formed between DHBAs and the aluminum hydroxide surface.

Figure I-23 : Résumé des différentes structures des complexes formés entre un hydroxyde d'aluminium et des acides dihydroxybenzoïques, de haut en bas et de gauche à droite : acide 2,6-dihydroxybenzoïque (2,6-DHBA) ; 2,5-dihydroxybenzoïque (2,5-DHBA) ; 2,3-dihydroxybenzoïque (2,3-DHBA) ; 3,5-dihydroxybenzoïque (3,5-DHBA) et 3,4-dihydroxybenzoïque (3,4-DHBA) (extrait de Guan et al. 2006)

Également, ces mêmes auteurs montrent que la quantité d'acide sorbée sur une surface (à pH 6) est à corréluer avec le pKa du groupement carboxylique des DHBA, comme le montre la Figure I-24. Il est à noter que, sur cette figure, la concentration donnée en ordonnée est la concentration sorbée dans le cas des études faites par les auteurs (pour une concentration en acide en oxyde données) et ne correspond pas à capacité de sorption de l'acide sur l'oxyde (quantité maximale d'acide pouvant être sorbée sur l'oxyde).

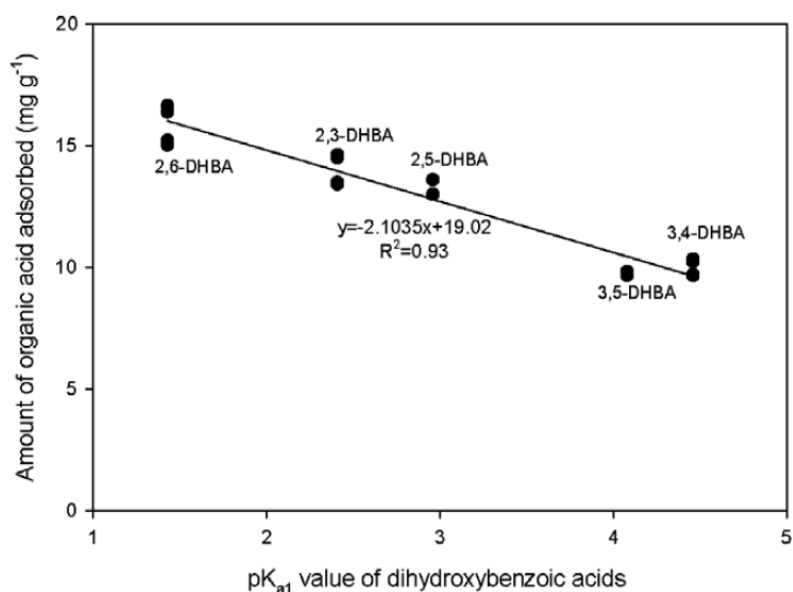


Figure I-24 : Corrélation entre le pKa du groupement carboxylique des acides et la quantité d'acide sorbée à la surface de l'alumine à pH 6 (extrait de Guan et al. 2006)

De la même manière, Hidber *et al.* (1997) ont étudié l'influence de la position de deux groupements phénoliques sur la sorption des acides dihydroxybenzoïque sur l'alumine- α . Les résultats sont présentés sur la Figure I-25.

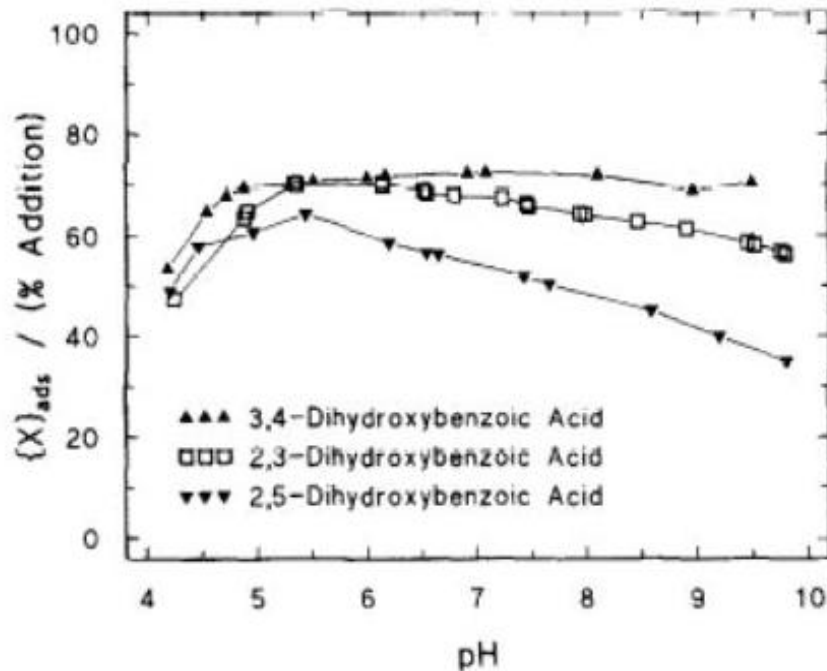


Figure I-25 : Influence de la position des groupements phénoliques sur la sorption des l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque, 2,3-dihydroxybenzoïque et 2,5-dihydroxybenzoïque sur l'alumine- α (extrait de Hidber et al. 1997)

L'acide 2,5-dihydroxybenzoïque est celui pour lequel la sorption est la plus faible. En effet, selon Hiber *et al.* (1997), l'implication simultanée des deux groupements phénoliques lors de la sorption de l'acide n'est pas possible car ils ne sont pas voisins sur le cycle aromatique. Cela est en revanche possible pour les acides 2,3-dihydroxybenzoïque (2,3-DHBA) et 3,4-dihydroxybenzoïque (3,4-DHBA). Les auteurs avancent que pour 3,4-DHBA, les répulsions électrostatiques entre le groupement carboxylique et la surface sont minimisées lorsque les deux groupements phénoliques sont liés à l'alumine- α , en effet, dans ce cas, le groupement carboxylique (dissocié) est loin de la surface (Figure I-26). Tandis que pour 2,3-DHBA, le carboxylate est toujours en direction de la surface et les répulsions électrostatiques sont plus importantes (Figure I-26).

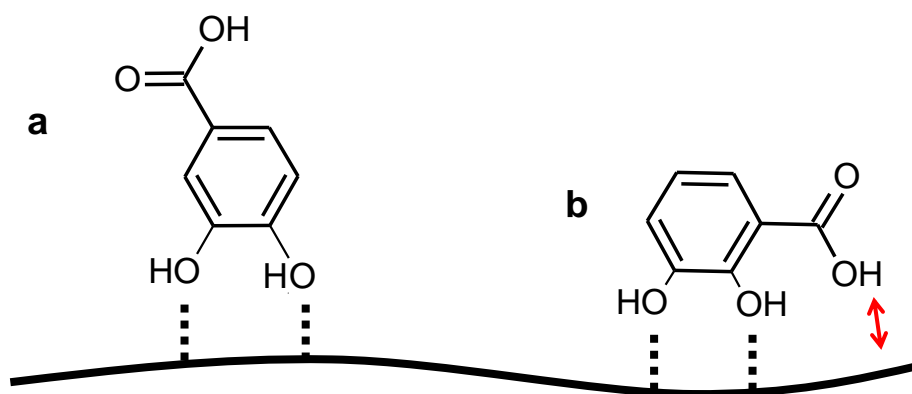


Figure I-26 : Configurations possibles pour la sorption des acides 3,4-DHBA et 2,3-DHBA mettant en évidence des interactions répulsives entre la surface et l'acide dans le cas de 2,3-DHBA

Evanko & Dzombak (1998) ont étudié la sorption d'acides phénoliques sur la goethite. Aucun des acides phénoliques (parmi lesquels les acides parahydroxybenzoïque, protocatéchique et gallique) n'atteint une sorption de 100% sur la gamme de pH étudiée (de 2 à 10). Les fronts de sorption pour les acides phénoliques ne sont pas aussi abrupts que ceux obtenus avec les acides benzoïques polycarboxyliques (hémiméllitique^{*}, triméllitique[†], et trimésique[‡]). Pour les acides dihydroxybenzoïques, comme dans le cas de l'alumine, la sorption passe par un maximum à pH neutre. Elle se maintient à une valeur haute sur la totalité de la gamme de pH.

^{*} acide benzène 1,2,3-tricarboxylique

[†] acide benzène 1,2,4-tricarboxylique

[‡] acide benzène 1,3,5-tricarboxylique

En étudiant la sorption des acides 2-hydroxybenzoïque, 2,3-dihydroxybenzoïque, et 2,3,4-trihydroxybenzoïque sur l'alumine- α , Hidber *et al.*(1997) ont montré que l'augmentation du nombre de groupements phénoxy sur un acide benzoïque favorise la sorption, comme cela est illustré sur la Figure I-27.

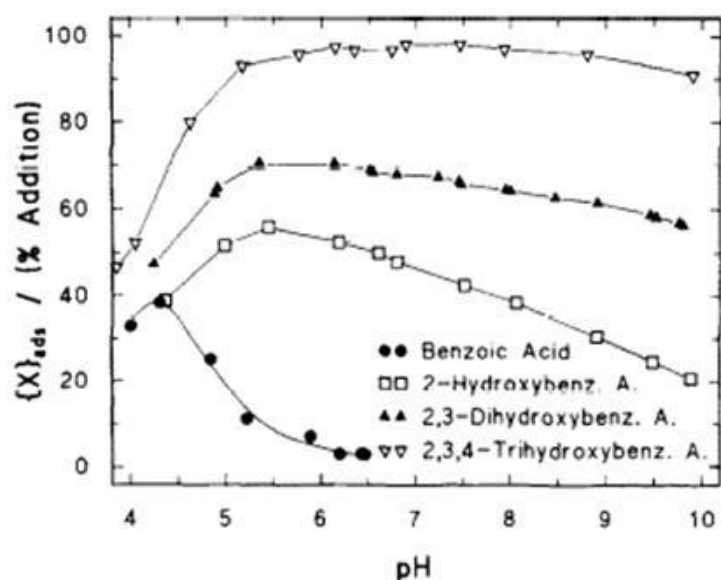


Figure I-27 : Evolution de la quantité d'acide sorbée, en fonction du pH, sur l'alumine- α lorsque le nombre de groupements phénoliques augmente (extrait de Hidber et al. 1997)

La Figure ci-dessus illustre également le fait que l'augmentation du nombre de groupements ionisables élargi la bande de sorption de l'acide sur l'alumine- α .

Enfin, les sorptions sur l'alumine- α de l'acide protocatéchique et du catéchol sont identiques à pH 10 (Borah et al. 2011b), indiquant que la sorption se fait *via* les groupements phénolate (déprotonés à ce pH). Borah *et al.* (2011b) ont également montré, par des études en infrarouge, que le catéchol forme des complexes bidentates mononucléaires avec la surface de l'alumine.

6.3 ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES ACIDES PHENOLIQUES /OXYDES, SYNTHESE

La sorption des acides carboxyliques sur les sites de surface des oxydes est maximale au pKa de l'acide. Dans le cas des acides phénoliques, l'augmentation du nombre de fonctions phénoliques sur le noyau aromatique conduit généralement à une sorption importante sur une plus large gamme de pH. La position des fonctions chimiques sur le noyau aromatique est également une importante, en effet deux fonctions voisines vont conduire à la formation de pseudo cycles à cinq ou six centres, favorisant les interactions acides/surface et donc favorisant la sorption. Enfin, une corrélation entre la stabilité des complexes acide/Al en

solution et la stabilité des espèces formées lors de la sorption des acides sur les oxydes a été mise en évidence.

7 ETUDE DE SYSTEMES TERNAIRES

L'objectif, dans un premier temps, est l'étude de systèmes ternaires contenant deux entités parmi :

1. Eu(III), Am(III) ou Cm(III) ;
2. petit acide ;
3. oxyde d'aluminium ou de fer ;

excluant donc l'étude des substances humiques et fulviques qui constituent un domaine d'investigation à part. Peu d'études étant disponibles à ce jour sur de tels systèmes, l'analyse de systèmes ternaires sera ensuite étendue à d'autres cations (uranium, cuivre, cadmium, nickel).

7.1 ETUDE DE SYSTEMES TERNAIRES IMPLIQUANT EU(III), AM, CM(III)

Alliot *et al.* (2006; 2005b) ont étudié plusieurs systèmes ternaires parmi lesquels Eu(III)/acide/ Al_2O_3 et Am(III)/acide/ Al_2O_3 où les acides sont les acides acétique, carbonique, oxalique. Ces auteurs ont mis en évidence, dans le cas du système Am(III)/acide/ Al_2O_3 qu'en présence des trois acides étudiés, une synergie existe pour les faibles concentrations en acide. C'est-à-dire que la concentration en Am(III) sorbé augmente avec la concentration en acide. Cependant, pour les fortes concentrations en acide (dont la valeur varie selon l'acide étudié), la sorption du cation diminue en raison de la stabilité du complexe Am(III)-acide en solution. Les conclusions obtenues pour le système Eu(III)/acide/ Al_2O_3 sont très similaires à celles obtenues pour le système Am(III)/acide/ Al_2O_3 . Rabung *et al.* (1998a) ont étudié l'influence de la concentration en oxalate sur la sorption de Eu(III) sur l'hématite entre pH 3,5 et 6,5. Ils ont montré qu'en présence d'oxalate, la sorption de Eu(III) diminue légèrement.

7.2 ETUDE ELARGIE DE SYSTEME TERNAIRES, CONTENANT U, LA, CU, CD ET NI

En présence d'oxalate ou de carbonate, Alliot *et al.* (2005c) ont observé une diminution de la sorption de U(VI) sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, attribuée à la formation de complexes en solution. Un complexe synergique a été mis en évidence pour la sorption de U(VI) en présence d'acétate, ce que les auteurs expliquent par la sorption du complexe acétate-U(VI). Pour une concentration

importante en acétate, la formation du complexe en solution conduit à une diminution de la sorption de U(VI).

Pepper *et al.* (2006) ont montré que l'influence du gluconate sur la sorption de La(III) sur la goethite était très limitée pour $\text{pH} < 7$, tandis que pour des pH supérieurs, la quantité de La(III) sorbée était plus que doublée en présence de gluconate, ce que les auteurs expliquent par la sorption du complexe La(III)-gluconate sur la goethite.

Buerge-Weirich *et al.* (2003) ont étudié l'influence des ligands oxalate, salicylate et pyromellitate* la sorption des éléments cuivre (Cu), cadmium (Cd) et nickel (Ni) sur la goethite. Leurs données ont été ajustées avec le logiciel FITEQL soit en considérant le système ternaire comme une somme des systèmes binaires, soit en prenant ajoutant une nouvelle complexe ternaire (surface-ligand-métal, ou surface-métal-ligand). Ils ont montré que l'oxalate diminuait la sorption de Cu et Ni sur toute la gamme de pH pour le premier et pour les valeurs de pH supérieures à 7 pour le second. Ceci s'explique par la compétition entre sorption sur la goethite et complexation en solution. De plus, le pyromellitate augmentait la sorption des éléments Cu et Cd pour $\text{pH} < 6$, que les auteurs expliquent par la formation d'un complexe ternaire surface-ligand-métal. En revanche, l'oxalate n'a pas d'effet sur la sorption de Cd, ni le pyromellitate sur la sorption de Ni. De même, l'influence du salicylate sur la sorption des trois éléments est très limitée.

Davis *et al.* (1978) ont également montré que pour un pH compris entre 4 et 6, la sorption de Cu sur un oxyde de fer amorphe n'est pas significativement modifiée en présence de salicylate ou de protocatéchate, pourtant ajouté en concentration importante (10^{-4} et $5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ respectivement). En revanche, les ligands contenant des fonctions amines modifient de façon importante la sorption de Cu.

7.3 ETUDE DES SYSTEMES TERNAIRES, SYNTHESE

Une généralisation de l'influence d'un acide sur la sorption d'un cation sur des oxydes de fer ou d'aluminium est très délicate à faire tant elle dépend des conditions d'étude et des espèces elles-même. Il est à noter qu'à ce jour, la littérature portant sur les systèmes ternaires contenant un acide carboxylique et Am(III) ou un de ces analogues (Cm(III) ou Eu(III)) est très limitée.

* benzène-1,2,4,5-tétracarboxylate

8 CONCLUSION

La nature des interactions et les complexes formés dans un système contenant un cation, un acide phénolique et une surface d'oxydes dépendent des conditions d'étude, en particulier du pH. Les fonctions chimiques portées par l'acide présent sont également de grande importance, notamment si elles permettent d'engendrer simultanément la complexation entre l'acide et le cation et la sorption du complexe formé sur l'oxyde. Dans de nombreux cas, un système ternaire ne peut pas être décrit comme la somme de systèmes binaires, la présence d'une nouvelle espèce dans le milieu modifiant les interactions présentes. Il existe de nombreuses méthodes analytiques permettant d'identifier les espèces présentes dans de tels systèmes, aussi bien au niveau macroscopique (détermination de concentrations d'espèces sorbées en ICP, spectroscopie UV-vis, dosage du carbone organique total) que microscopique (SLRT, ATR-FTIR). L'utilisation de logiciels d'ajustement permet également d'avoir des informations sur les complexes formés. La Figure I-28 présente les différentes techniques utilisées au cours de cette thèse ainsi que les espèces cibles et le résultat. L'alumine est étudiée d'une part avec la spectroscopie de corrélation de photons afin d'avoir accès à la taille des particules et à la polydispersité dans l'échantillon, et d'autre part avec l'électrophorèse capillaire ou la zétamétrie pour avoir des informations sur les propriétés électrostatiques de la surface dans l'échantillon. Des titrages potentiométriques des acides phénoliques et de l'alumine permettent de vérifier les valeurs des pKa des acides et de déterminer les paramètres de l'oxyde. La spectroscopie d'absorbance (UV-visible) donne accès à la concentration totale d'acide en solution. Eu(III) est étudié par spectroluminescence laser à résolution temporelle (SLRT) qui apporte des informations sur l'environnement chimique de l'Eu(III) en solution. La spectrométrie d'émission atomique donne accès à la concentration totale d'Eu(III) en solution. Les systèmes binaires Eu(III)/acides sont également étudiés en modélisation moléculaire afin de déterminer les géométries des complexes, les longueurs de liaison, charges sur les atomes et les orbitales. Enfin, les données macroscopiques obtenues sur les systèmes binaires et ternaires sont modélisées avec les outils de complexation de surface pour déterminer les paramètres de sorption.

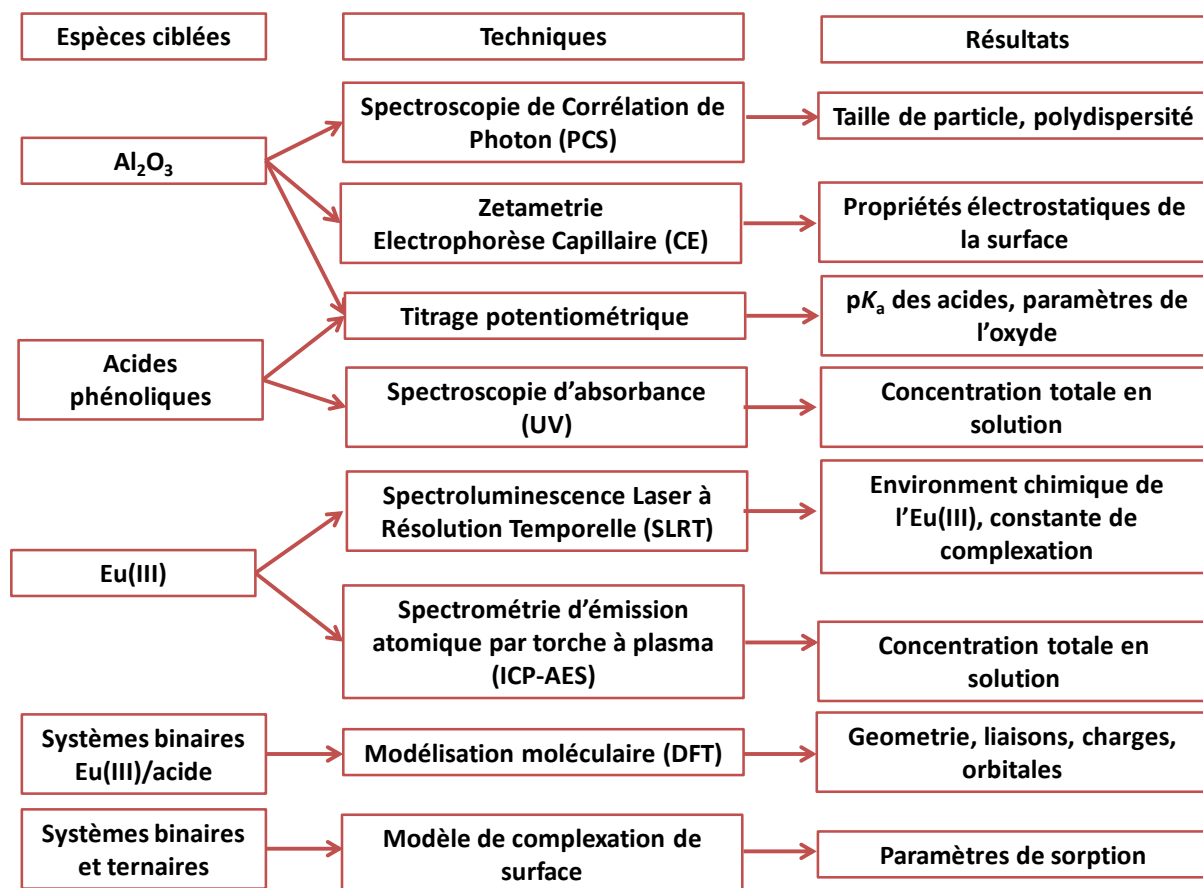


Figure I-28 : Schéma présentant la méthode analytique mise en place au cours de la thèse

9 REFERENCES

Adekola, F., Fedoroff, M., Geckeis, H., Kupcik, T., Lefevre, G., Lutzenkirchen, J., Plaschke, M., Preocanin, T., Rabung, T. & Schild, D. 2011 Characterization of acid-base properties of two gibbsite samples in the context of literature results. *Journal of Colloid and Interface Science* 354, 306-317.

Alliot, C., Bion, L., Mercier, F. & Toulhoat, P. 2005a Sorption of aqueous carbonic, acetic, and oxalic acids onto alpha-alumina. *Journal of Colloid and Interface Science* 287, 444-451.

Alliot, C., Bion, L., Mercier, F. & Toulhoat, P. 2006 Effect of aqueous acetic, oxalic, and carbonic acids on the adsorption of europium(III) onto alpha-alumina. *Journal of Colloid and Interface Science* 298, 573-581.

Alliot, C., Bion, L., Mercier, F., Vitorge, P. & Toulhoat, P. 2005b Effect of aqueous acetic, oxalic and carbonic acids on the adsorption of americium onto alpha-alumina. *Radiochimica Acta* 93, 435-442.

Alliot, C., Vitorge, P., Bion, L. & Mercier, F. 2005c Effect of aqueous acetic, oxalic and carbonic acids on the adsorption of uranium(VI) onto alpha-alumina. *New Journal of Chemistry* 29, 1409-1415.

Aoyagi, N., Toraiishi, T., Geipel, G., Hotokezaka, H., Nagasaki, S. & Tanaka, S. 2004 Fluorescence characteristics of complex formation of Europium(III)-salicylate. *Radiochimica Acta* 92, 589-593.

Arnaud, N. & Georges, J. 2000 Influence of pH, surfactant and synergic agent on the luminescent properties of terbium chelated with benzoic acid derivatives in aqueous solutions. *Analyst* 125, 1487-1490.

Bargar, J. R., Towle, S. N., Brown, G. E. & Parks, G. A. 1997 XAFS and bond-valence determination of the structures and compositions of surface functional groups and Pb(II) and Co(II) sorption products on single-crystal α -Al₂O₃. *Journal of Colloid and Interface Science* 185, 473-492.

Barin, I. 1993 *Thermochemical Data for Pure Substances* Basel, Switzerland: Weinheim.

Barkleit, A., Geipel, G., Acker, M., Taut, S. & Bernhard, G. 2011 First fluorescence spectroscopic investigation of Am(III) complexation with an organic carboxylic ligand, pyromellitic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 78, 549-552.

Bedgood, D. R., Bishop, A. G., Prenzler, P. D. & Robards, K. 2005 Analytical approaches to the determination of simple biophenols in forest trees such as Acer (maple), Betula (birch), Coniferus, Eucalyptus, Juniperus (cedar), Picea (spruce) and Quercus (oak). *Analyst* 130, 809-823.

Beltran, J. L., Sanli, N., Fonrodona, G., Barron, D., Ozkan, G. & Barbosa, J. 2003 Spectrophotometric, potentiometric and chromatographic pK(a) values of polyphenolic acids in water and acetonitrile-water media. *Analytica Chimica Acta* 484, 253-264.

Benitez, F. J., BeltranHeredia, J., Acero, J. L. & Gonzalez, T. 1996 Degradation of protocatechuic acid by two advanced oxidation processes: Ozone/UV radiation and H₂O₂/UV radiation. *Water Research* 30, 1597-1604.

Berthoud, T., Decambox, P., Kirsch, B., Mauchien, P. & Moulin, C. 1988 Direct uranium trace analysis in plutonium solutions by time-resolved laser-induced spectrofluorimetry. *Analytical Chemistry* 60, 1296-1299.

Berthoud, T., Decambox, P., Kirsch, B., Mauchien, P. & Moulin, C. 1989 Direct determination of traces of lanthanides ions in aqueous-solutions by laser-induced time-resolved spectrofluorimetry. *Analytica Chimica Acta* 220, 235-241.

Berthoud, T., Delorme, N., Drin, N., Fleurot, B., Kirsch, B., Mauchien, P. & Moulin, C. 1987 Recent advances in laser spectroscopy for analysis and control in nuclear industries. *Journal de physique*, 765-766.

Biber, M. V. & Stumm, W. 1994 An in-situ ATR-FTIR study - The surface coordination of salicylic acid on aluminum and iron(III) oxides. *Environmental Science & Technology* 28, 763-768.

Borah, J. M., Das, M. R. & Mahiuddin, S. 2007 Influence of anions on the adsorption kinetics of salicylate onto alpha-alumina in aqueous medium. *Journal of Colloid and Interface Science* 316, 260-267.

Borah, J. M., Mahiuddin, S., Sarma, N., Parsons, D. F. & Ninham, B. W. 2011a Specific ion effects on adsorption at the solid/electrolyte interface: A probe into the concentration limit. *Langmuir* 27, 8710-8717.

Borah, J. M., Sarma, J. & Mahiuddin, S. 2011b Adsorption comparison at the alpha-alumina/water interface: 3,4-Dihydroxybenzoic acid vs. catechol. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 387, 50-56.

Borah, J. M., Sarma, J. & Mahiuddin, S. 2011c Influence of functional groups on the adsorption behaviour of substituted benzoic acids at the alpha-alumina/water interface. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 375, 42-49.

Borges, F., Guimaraes, C., Lima, J. L., Pinto, I. & Reis, S. 2005 Potentiometric studies on the complexation of copper(II) by phenolic acids as discrete ligand models of humic substances. *Talanta* 66, 670-673.

Bradbury, M. H. & Baeyens, B. 2002 Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: Experimental investigations and modelling with cation exchange and surface. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 66, 2325-2334.

Bradbury, M. H. & Baeyens, B. 2009a Sorption modelling on illite. Part I: Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 990-1003.

Bradbury, M. H. & Baeyens, B. 2009b Sorption modelling on illite. Part II: Actinide sorption and linear free energy relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 1004-1013.

Breeuwsma, A. & Lyklema, J. 1973 Physical and chemical adsorption of ions in electrical double-layer on hematite (Alpha-Fe₂O₃). *Journal of Colloid and Interface Science* 43, 437-448.

Buerge-Weirich, D., Behra, P. & Sigg, L. 2003 Adsorption of copper, nickel, and cadmium on goethite in the presence of organic ligands. *Aquatic Geochemistry* 9, 65-85.

Bünzli, J.-C. G. 1989 Luminescent probes. In *Lanthanides Probes in Life, Chemistry and Earth Science - Theory and Practice* (ed. Elsevier). Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.

Chauvin, A. S., Comby, S., Song, B., Vandevyver, C. D. B., Thomas, F. & Bünzli, J.-C. G. 2007 A polyoxyethylene-substituted bimetallic europium helicate for luminescent staining of living cells. *Chemistry - A European Journal* 13, 9515-9526.

Choppin, G. R. & Peterman, D. R. 1998 Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews* 174, 283-299.

Choppin, G. R. & Schneide.Jk. 1970 Acetate Complexing By Trivalent Actinide Ions. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 32, 3283-3288.

Claret, F., Schafer, T., Rabung, T., Wolf, M., Bauer, A. & Buckau, G. 2005 Differences in properties and Cm(III) complexation behavior of isolated humic and fulvic acid derived from Opalinus clay and Callovo-Oxfordian argillite. *Applied Geochemistry* 20, 1158-1168.

Colette, S., Amekraz, B., Madic, C., Berthon, L., Cote, G. & Moulin, C. 2004 Europium(III) interaction with a polyaza-aromatic extractant studied by time-resolved laser-induced luminescence: A thermodynamical approach. *Inorganic Chemistry* 43, 6745-6751.

Conde, E., Cadahia, E., Garcia-Vallejo, M. C. & de Simon, B. F. 1998 Polyphenolic composition of Quercus suber cork from different Spanish provenances. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46, 3166-3171.

d'Orlyé, F. 2008 Caractérisation physicochimique par électrophorèse capillaire de nanoparticules magnétiques, anioniques et cationiques : distribution de taille, densité de charge et coefficient de diffusion collectif. Paris: Université Pierre et Marie Curie.

d'Orlyé, F., Varenne, A. & Gareil, P. 2008 Size-based characterization of nanometric cationic maghemite particles using capillary zone electrophoresis. *Electrophoresis* 29, 3768-3778.

Dalton, B. R., Blum, U. & Weed, S. B. 1989 Differential sorption of exogenously applied Ferulic, p-Coumaric, p-Hydroxybenzoic, and Vanillic acids in soil. *Soil Science Society of America Journal* 53, 757-762.

Das, M. R., Borah, J. M., Kunz, W., Ninham, B. W. & Mahiuddin, S. 2010 Ion specificity of the zeta potential of alpha-alumina, and of the adsorption of p-hydroxybenzoate at the alpha-alumina-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 344, 482-491.

Das, M. R. & Mahiuddin, S. 2007 The influence of functionality on the adsorption of p-hydroxy benzoate and phthalate at the hematite-electrolyte interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 306, 205-215.

Das, M. R., Sahu, O. P., Borthakur, P. C. & Mahiuddin, S. 2004 Kinetics and adsorption behaviour of salicylate on alpha-alumina in aqueous medium. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 237, 23-31.

Davis, J. A., James, R. O. & Leckie, J. O. 1978 Surface ionization and complexation at oxide-water interface .1. Computation of electrical double-layer properties in simple electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science* 63, 480-499.

Davis, J. A. & Kent, D. B. 1990 Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In *Mineral-Water Interface Geochemistry*, vol. 23 (ed. H. M. F. Jr. & A. F. White). Chelsea, Michigan.

Decambox, P., Mauchien, P. & Moulin, C. 1989 Direct determination of curium by laser-induced time-resolved spectrofluorimetry. *Radiochimica Acta* 48.

Decambox, P., Mauchien, P. & Moulin, C. 1991 Direct and fast determination of uranium in human urine samples by laser-induced time-resolved spectrofluorimetry. *Applied Spectroscopy* 45, 116-118.

Duc, M., Adekola, F., Lefevre, G. & Fedoroff, M. 2006 Influence of kinetics on the determination of the surface reactivity of oxide suspensions by acid-base titration. *Journal of Colloid and Interface Science* 303, 49-55.

Ducatte, G. R., Ballou, N. E., Quang, C. Y. & Petersen, S. L. 1996 Separation and characterization of oxide particles by capillary electrophoresis. *Journal of Microcolumn Separations* 8, 403-412.

Erdemgil, F. Z., Sanli, S., Sanli, N., Ozkan, G., Barbosa, J., Guiteras, J. & Beltran, J. L. 2007 Determination of pKa values of some hydroxylated benzoic acids in methanol-water binary mixtures by LC methodology and potentiometry. *Talanta* 72, 489-496.

Evanko, C. R. & Dzombak, D. A. 1998 Influence of structural features on sorption of NOM-analogue organic acids to goethite. *Environmental Science & Technology* 32, 2846-2855.

Fan, X. F. & Deng, Y. W. 2002 Separation and identification of aromatic acids in soil and the Everglades sediment samples using solid-phase microextraction followed by capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography A* 979, 417-424.

Fourest, B., Hakem, N. & Guillaumont, R. 1994 Characterization of colloids by measurement of their mobilities. *Radiochimica Acta* 66-7, 173-179.

Fukuji, T. S., Tonin, F. G. & Tavares, M. F. M. 2010 Optimization of a method for determination of phenolic acids in exotic fruits by capillary electrophoresis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 51, 430-438.

Geiser, L., Henchoz, Y., Galland, A., Carrupt, P. A. & Veuthey, J. L. 2005 Determination of pKa values by capillary zone electrophoresis with a dynamic coating procedure. *Journal of Separation Science* 28, 2374-2380.

Giroux, S., Aury, S., Henry, B. & Rubini, P. 2002 Complexation of lanthanide(III) ions with polyhydroxy carboxylic acids in aqueous solutions. *European Journal Of Inorganic Chemistry*, 1162-1168.

Grenthe, I. 1962 On Stability Of Acetate Glycolate And Thioglycolate Complexes Of Tervalent Europium And Americium. *Acta Chemica Scandinavica* 16, 1695-1712.

Guan, X.-h., Chen, G.-h. & Shang, C. 2007 ATR-FTIR and XPS study on the structure of complexes formed upon the adsorption of simple organic acids on aluminum hydroxide. *Journal of Environmental Sciences* 19, 438-443.

Guan, X. H., Shang, C. & Chen, G. H. 2006 ATR-FTIR investigation of the role of phenolic groups in the interaction of some NOM model compounds with aluminum hydroxide. *Chemosphere* 65, 2074-2081.

Guillaumont, R., Fanghänel, T., Neck, V., Fuger, J., Palmer, D. A., Grenthe, I. & Rand, M. H. 2003 *Update on the chemical thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*. Amsterdam: ELSEVIER B.V.

Hasegawa, Y., Morita, Y., Hase, M. & Nagata, M. 1989 Complexation of Lanthanoid(III) with substituted benzoic or phenylacetic acids and extraction of these acids. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 62, 1486-1491.

Hassan, F. A., Ismail, A., Abdulhamid, A. & Azlan, A. 2011 Identification and quantification of phenolic compounds in Bambangan (*Mangifera pajang* Kort.) Peels and their free radical scavenging activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59, 9102-9111.

Hatzipanayioti, D., Karaliota, A., Kamariotaki, M., Aletras, V. & Petropoulos, P. 2006 Theoretical and spectroscopic investigation of the oxidation and degradation of protocatechuic acid. *Chemical Physics* 325, 341-350.

Hayes, K. F., Redden, G., Ela, W. & Leckie, J. O. 1991 Surface complexation models - An evaluation of model parameter-estimation using FITEQL and oxide mineral titration data. *Journal of Colloid and Interface Science* 142, 448-469.

Heber, J. 1967 Fluoreszenzlebensdauer und Mehrphononenprozesse in wasserhaltigen Salzen von Eu^{3+} und Tb^{3+} . *Phys. Kondenz. Mater.*, 381-402.

Henry, D. C. 1931 The Cataphoresis of suspended particles. Part 1: the equation of cataphoresis. *Proceeding of the royal society of London A* 133, 106-129.

Herbelin, A. & Westall, J. 1994 FITEQL. A computer program for determination of chemical equilibrium constant from experimental data Version 4.0. Corvallis, Oregon.

Hidber, P. C., Graule, T. J. & Gauckler, L. J. 1997 Influence of the dispersant structure on properties of electrostatically stabilized aqueous alumina suspensions. *Journal of the European Ceramic Society* 17, 239-249.

Hohl, H. & Stumm, W. 1976 Interaction of Pb^{2+} with hydrous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Colloid and Interface Science* 55, 281-288.

Horrocks, W. D., Jr. & Sudnick, D. R. 1979 Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water-molecules. *Journal of the American Chemical Society* 101, 334-340.

Huang, C. P. & Stumm, W. 1973 Specific adsorption of cations on hydrous γ -Al₂O₃. *Journal of Colloid and Interface Science* 43, 409-420.

Huang, P. M., Wang, T. S. C., Wang, M. K., Wu, M. H. & Hsu, N. W. 1977 Retention of phenolic acids by non-crystalline hydroxy-Aluminum and hydroxy-Iron compounds and clay-minerals of soils. *Soil Science* 123, 213-219.

Huittinen, N., Rabung, T., Lutzenkirchen, J., Mitchell, S. C., Bickmore, B. R., Lehto, J. & Geckeis, H. 2009 Sorption of Cm(III) and Gd(III) onto gibbsite, α -Al(OH)₃: A batch and TRLFS study. *Journal of Colloid and Interface Science* 332, 158-164.

Huittinen, N., Sarv, P. & Lehto, J. 2011 A proton NMR study on the specific sorption of yttrium(III) and europium(III) on gamma-alumina *Journal of Colloid and Interface Science* 361, 252-258.

Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F. J. & Thoenen, T. 2002 Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01. Parkland, FL, USA: NAGRA.

Hurel, C., Marmier, H., Seby, F., Giffaut, E., Bourg, A. C. M. & Fromage, F. 2002 Sorption behaviour of caesium on a bentonite sample. *Radiochimica Acta* 90, 695-698.

Ishimitsu, T., Hirose, S. & Sakurai, H. 1977 Microscopic acid dissociation constants of 3,4-dihydroxyphenylpropionic acid and related compounds, and 3,4-dihydroxyphenylalanine (Dopa). *Talanta* 24, 555-560.

Jain, A., Yadav, K., Mohapatra, M., Godbole, S. V. & Tomar, B. S. 2009 Spectroscopic investigation on europium complexation with humic acid and its model compounds. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 72, 1122-1126.

Janot, N. 2011 Influence de la matière organique et des surfaces minérales sur la spéciation des radionucléides en contexte environnemental. In *Institut de Physique du Globe de Paris*, pp. 194. Paris: Université Paris Diderot.

Janot, N., Benedetti, M. F. & Reiller, P. E. 2011 Colloidal α -Al₂O₃, Europium(III) and Humic substances interactions: A macroscopic and spectroscopic study. *Environmental Science & Technology* 45, 3224-3230.

Janot, N., Reiller, P. & Benedetti, M. F. Soumise Modelling Eu(III) speciation in a Eu(III)/PAHA/Al₂O₃ ternary system. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*.

Jara, A. A., Goldberg, S. & Mora, M. L. 2005 Studies of the surface charge of amorphous aluminosilicates using surface complexation models. *Journal of Colloid and Interface Science* 292, 160-170.

Javor, T. A., Buchberger, W. & Faix, O. 2003 Capillary electrophoretic determination of lignin degradation products obtained by permanganate oxidation. *Analytica Chimica Acta* 484, 181-187.

Jiang, J., Xu, R. K. & Li, S. Z. 2010 Effect of ionic strength and mechanism of Cu(II) adsorption by Goethite and γ -Al₂O₃. *Journal of Chemical and Engineering Data* 55, 5547-5552.

Johnson, S. B., Yoon, T. H. & Brown, G. E. 2005 Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: 5. Effects of adsorbed natural organic matter analogues on mineral dissolution. *Langmuir* 21, 2811-2821.

Johnson, S. B., Yoon, T. H., Kocar, B. D. & Brown, G. E. 2004 Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces. 2. Outer-sphere adsorption of maleate and implications for dissolution processes. *Langmuir* 20, 4996-5006.

Jørgensen, C. K. & Judd, B. R. 1964 Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Molecular Physics* 8, 281-290.

Judd, B. R. 1962 Optical Absorption Intensities Of Rare-Earth Ions. *Physical Review* 127, 750-&.

Kaplan, D. I., Serkiz, S. M. & Allison, J. D. 2010 Europium sorption to sediments in the presence of natural organic matter: A laboratory and modeling study. *Applied Geochemistry* 25, 224-232.

Kersting, A. B., Efur, D. W., Finnegan, D. L., Rokop, D. J., Smith, D. K. & Thompson, J. L. 1999 Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site. *Nature* 397, 56-59.

Kim, J. I., Klenze, R., Wimmer, H., Runde, W. & Hauser, W. 1994 A Study Of The Carbonate Complexation Of Cm-Iii And Eu-Iii By Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy. *Journal Of Alloys And Compounds* 213, 333-340.

Kimura, T. & Kato, Y. 1998 Luminescence study on the inner-sphere hydration number of lanthanide(III) ions in concentrated aqueous salt solutions in fluid and frozen states. *Journal of Alloys and Compounds* 278, 92-97.

Kogel, I. & Zech, W. 1985 The Phenolic-Acid Content Of Cashew Leaves (*Anacardium-Occidentale* L) And Of The Associated Humus Layer, Senegal. *Geoderma* 35, 119-125.

Kolat, R. S. & Powell, J. E. 1962 Acetate Complexes Of Rare Earth And Several Transition Metal Ions. *Inorganic Chemistry* 1, 293-296.

Kosmulski, M. 2011 The pH-dependent surface charging and points of zero charge V. Update. *Journal Of Colloid And Interface Science* 353, 1-15.

Kowal-Fouchard, A., Drot, R., Simoni, E., Marmier, N., Fromage, F. & Ehrhardt, J. J. 2004 Structural identification of europium(III) adsorption complexes on montmorillonite. *New Journal of Chemistry* 28, 864-869.

Kuke, S., Marmodee, B., Eidner, S., Schilde, U. & Kumke, M. U. 2010 Intramolecular deactivation processes in complexes of salicylic acid or glycolic acid with Eu(III). *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 75, 1333-1340.

Kummert, R. & Stumm, W. 1980 The surface complexation of organic acids on hydrous γ -Al₂O₃. *Journal of Colloid and Interface Science* 75, 373-385.

Kung, K. H. & McBride, M. B. 1989 Coordination complexes of para-hydroxybenzoate on Fe oxides. *Clays and Clay Minerals* 37, 333-340.

Kvasnicka, F., Copikova, J., Sevcik, R., Kratka, J., Syntytsia, A. & Voldrich, M. 2008 Determination of phenolic acids by capillary zone electrophoresis and HPLC. *Central European Journal of Chemistry* 6, 410-418.

Laiti, E., Ohman, L. O., Nordin, J. & Sjoberg, S. 1995 Acid-base properties and phenylphosphonic acid complexation at the aged γ -Al₂O₃ water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 175, 230-238.

Lefevre, G., Duc, M., Lepeut, P., Caplain, R. & Fedoroff, M. 2002 Hydration of γ -alumina in water and its effects on surface reactivity. *Langmuir* 18, 7530-7537.

Lima, D. L. D., Duarte, A. C. & Esteves, V. I. 2007 Optimization of phenolic compounds analysis by capillary electrophoresis. *Talanta* 72, 1404-1409.

Lucas, M. S., Dias, A. A., Bezerra, R. M. & Peres, J. A. 2008 Gallic acid photochemical oxidation as a model compound of winery wastewaters. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 43, 1288-1295.

Lützenkirchen, J. 1999 The constant capacitance model and variable ionic strength: An evaluation of possible applications and applicability. *Journal of Colloid and Interface Science* 217, 8-18.

Macero, D. J., Herman, H. B. & Dukat, A. J. 1965 Chronopotentiometric Evidence For Formation Of Europium(3) Acetate Complexes. *Analytical Chemistry* 37, 675-677.

Manning, P. G. & Monk, C. B. 1962 Solvent Extraction Studies Of Ion Association - Some Europium Complexes. *Transactions of the Faraday Society* 58, 938-941.

Marmier, N., Dumonceau, J. & Fromage, F. 1997 Surface complexation modeling of Yb(III) sorption and desorption on hematite and alumina. *Journal Of Contaminant Hydrology* 26, 159-167.

Marmier, N. & Fromage, F. 1999 Comparing electrostatic and nonelectrostatic surface complexation modeling of the sorption of lanthanum on hematite. *Journal Of Colloid And Interface Science* 212, 252-263.

Marmodée, B., de Klerk, J. S., Ariese, F., Gooijer, C. & Kumke, M. U. 2009 High-resolution steady-state and time-resolved luminescence studies on the complexes of Eu(III) with aromatic or aliphatic carboxylic acids. *Analytica Chimica Acta* 652, 285-294.

Marques-Fernandes, M., Schmidt, M., Stumpf, T., Walther, C., Bosbach, D., Klenze, R. & Fanghänel, T. 2008 Site-selective time-resolved laser-fluorescence spectroscopy of Eu³⁺ in calcite. *Journal of Colloid and Interface Science* 321, 323-331.

Marques Fernandes, M., Stumpf, T., Baeyens, B., Walther, C. & Bradbury, M. H. 2010 Spectroscopic identification of ternary Cm-carbonate surface complexes. *Environmental Science & Technology* 44, 921-927.

Masselter, S. M. & Zemann, A. J. 1995 Influence of buffer electrolyte pH on the migration behavior of phenolic compounds in co-electroosmotic Capillary Electrophoresis. *Journal of Chromatography A* 693, 359-365.

McCarthy, J. F., Sanford, W. E. & Stafford, P. L. 1998 Lanthanide field tracers demonstrate enhanced transport of transuranic radionuclides by natural organic matter. *Environmental Science & Technology* 32, 3901-3906.

Missana, T., Alonso, U., Albarran, N., Garcia-Gutierrez, M. & Cormenzana, J. L. 2011 Analysis of colloids erosion from the bentonite barrier of high level radioactive waste repository and implications in safety assessment. *Phys. Chem. Earth* 36, 1607-1615.

Montavon, G., Rabung, T., Geckeis, H. & Grambow, B. 2004 Interaction of Eu(III)/Cm(III) with alumina-bound poly(acrylic acid): Sorption, desorption, and spectroscopic studies. *Environmental Science & Technology* 38, 4312-4318.

Motellier, S., Ly, J., Gorgeon, L., Charles, Y., Hainos, D., Meier, P. & Page, J. 2003 Modelling of the ion-exchange properties and indirect determination of the interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo-Oxfordian low-water-content formation. *Applied Geochemistry* 18, 1517-1530.

Moulin, C., Decambox, P. & Mauchien, P. 1991 Determination of curium at 0.1 ng.L⁻¹ levels in a micellar medium by time-resolved laser-induced spectrofluorimetry. *Analytica Chimica Acta* 254.

Moulin, C., Laszak, I., Moulin, V. & Tondre, C. 1998 Time-resolved laser-induced fluorescence as a unique tool for low-level uranium speciation. *Applied Spectroscopy* 52, 528-535.

Moulin, C., Reiller, P., Beaucaire, C. & Lemordant, D. 1993a Time-resolved laser-induced spectrofluorimetry for the study of uranium-anionic surfactant micelle interactions. *Journal of Colloid and Interface Science* 157, 411-417.

Moulin, C., Reiller, P., Beaucaire, C. & Lemordant, D. 1993b Time-resolved laser-induced spectrofluorimetry studies of uranium/sodium dodecyl sulfate interactions. *Applied Spectroscopy* 47, 2172-2174.

Nordstrom, D. K., Plummer, L. N., Langmuir, D., Busenberg, E., May, H. M., Jones, B. F. & Parkhurst, D. L. 1990 Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations. In *Chemical modeling in aqueous systems II* (ed. R. L. Basset & D. Merlchior), pp. 398-413. Washington.

Ofelt, G. S. 1962 Intensities Of Crystal Spectra Of Rare-Earth Ions. *Journal Of Chemical Physics* 37, 511-&.

Öhman, L. O. & Sjöberg, S. 1981 Equilibrium and structural studies of Silicon(IV) and aluminum(III) in aqueous-solution. 1. The formation of ternary mononuclear and polynuclear complexes in the system Al^{3+} -Gallic Acid-OH. A Potentiometric Study In 0.6 M Na(Cl). *Acta Chemica Scandinavica Series A - Physical and Inorganic Chemistry* 35, 201-212.

Ohshima, H. 1994 A Simple Expression For Henrys Function For The Retardation Effect In Electrophoresis Of Spherical Colloidal Particles. *Journal Of Colloid And Interface Science* 168, 269-271.

Ozkorucuklu, S. P., Beltran, J. L., Fonrodona, G., Barron, D., Alsancak, G. & Barbosa, J. 2009 Determination of dissociation constants of some hydroxylated benzoic and cinnamic acids in water from mobility and spectroscopic data obtained by CE-DAD. *Journal of Chemical and Engineering Data* 54, 807-811.

Parks, G. A. 1990 Surface energy and adsorption at mineral/water interfaces: an introduction. In *Mineral-Water Interface Geochemistry*, vol. 23 (ed. H. M. F. Jr. & A. F. White). Chelsea, Michigan.

Pathak, P. N. & Choppin, G. R. 2007 Effect of complexing anions on europium sorption on suspended silica: a TRLFS study for ternary complex formation. *Radiochimica Acta* 95, 267-273.

Pepper, S. E., Hull, L. C., Bottenus, B. N. & Clark, S. B. 2006 Adsorption of lanthanum to goethite in the presence of gluconate. *Radiochimica Acta* 94, 229-237.

Petersen, S. L. & Ballou, N. E. 1999 Separation of micrometer-size oxide particles by capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography A* 834, 445-452.

Plancque, G., Maurice, Y., Moulin, V., Toulhoat, P. & Moulin, C. 2005 On the use of spectroscopic techniques for interaction studies, part I: Complexation between Europium and small organic Ligands. *Applied Spectroscopy* 59, 432-441.

Powell, H. K. J. & Taylor, M. C. 1982 Interactions Of Iron(II) And Iron(III) With Gallic Acid And Its Homologs - A Potentiometric And Spectrophotometric Study. *Australian Journal Of Chemistry* 35, 739-756.

Primus, P. A. & Kumke, M. U. 2012 Flash photolysis study of complexes between Salicylic acid and Lanthanide ions in water. *Journal of Physical Chemistry A* 116, 1176-1182.

Pyell, U. 2010 Characterization of nanoparticles by capillary electromigration separation techniques. *Electrophoresis* 31, 814-831.

Quang, C., Petersen, S. L., Ducatte, G. R. & Ballou, N. E. 1996 Characterization and separation of inorganic fine particles by capillary electrophoresis with an indifferent electrolyte system. *Journal of Chromatography A* 732, 377-384.

Rabung, T., Geckeis, H., Kim, J. I. & Beck, H. P. 1998a The influence of anionic ligands on the sorption behaviour of Eu(III) on natural hematite. *Radiochimica Acta* 82, 243-248.

Rabung, T., Geckeis, H., Kim, J. I. & Beck, H. P. 1998b Sorption of Eu(III) on a natural hematite: Application of a surface complexation model. *Journal of Colloid and Interface Science* 208, 153-161.

Rabung, T., Geckeis, H., Wang, X. K., Rothe, J., Denecke, M. A., Klenze, R. & Fanghanel, T. 2006 Cm(III) sorption onto γ -Al₂O₃: New insight into sorption mechanisms by time-resolved laser fluorescence spectroscopy and extended X-ray absorption fine structure. *Radiochimica Acta* 94, 609-618.

Rabung, T., Stumpf, T., Geckeis, H., Klenze, R. & Kim, J. I. 2000 Sorption of Am(III) and Eu(III) onto gamma-alumina: experiment and modelling. *Radiochimica Acta* 88, 711-716.

Reiller, P., Casanova, F. & Moulin, V. 2005 Influence of addition order and contact time on thorium(IV) retention by hematite in the presence of humic acids. *Environmental Science & Technology* 39, 1641-1648.

Reiller, P., Moulin, C., Beaucaire, C. & D., L. 1994 Dual use of micellar enhanced ultrafiltration and time-resolved laser-induced spectrofluorimetry for the study of uranyl exchange at the surface of alkylsulfate micelles. *Journal of Colloid and Interface Science* 163, 81-86.

Reiller, P., Moulin, V., Casanova, F. & Dautel, C. 2002 Retention behaviour of humic substances onto mineral surfaces and consequences upon thorium (IV) mobility: case of iron oxides. *Applied Geochemistry* 17, 1551-1562.

Reiller, P., Moulin, V., Casanova, F. & Dautel, C. 2003 On the study of Th(IV)-humic acid interactions by competition sorption studies with silica and determination of global interaction constants. *Radiochimica Acta* 91, 513-524.

Reiller, P. E. 2010 Bilan prospectif sur l'influence de la complexation par la matière organique sur l'effet accélérateur ou retard du transport des radionucléides: cas de la rétention des substances humiques. Gif Sur Yvette: CEA Saclay.

Reiller, P. E. & Buckau, G. 2012 Impact of humic substances on the geochemical behaviour of radionuclides. In *Radionuclide Behaviour in the Natural Environment: Science, Implications and Lessons for the Nuclear Industry (ISBN 9780857091321)* (ed. C. Poinssot & H. Geckeis): Woodhead Publishing.

Riffaldi, R., Saviozzi, A. & Leviminzi, R. 1990 Retention of Coumaric acid by soil and its colloidal components. *Water Air and Soil Pollution* 51, 307-314.

Robie, R. A. & Hemingway, B. S. 1995 Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 Bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures. *US geological Survey Bulletin* 2131, 470.

Sakuragi, T., Sato, S., Kozaki, T., Mitsugashira, T., Hara, P. & Suzuki, Y. 2004 Am(III) and Eu(III) uptake on hematite in the presence of humic acid. *Radiochimica Acta* 92, 697-702.

Schindler, P. W. & Kamber, H. R. 1968 Die aciditat von silanolgruppen. *Helvetica Chimica Acta*, 1781-1786.

Schindler, P. W. & Stumm, W. 1987 The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals. In *Aquatic surface chemistry* (ed. W. Stumm), pp. 83-110. New York: John Wiley.

Shannon, R. D. 1976 Revised Effective Ionic-Radii And Systematic Studies Of Interatomic Distances In Halides And Chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* 32, 751-767.

Shiao, S. Y., Egozy, Y. & Meyer, R. E. 1981 Adsorption Of Cs(I), Sr(II), Eu(III), Co(II) and Cd(II) by Al₂O₃. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 43, 3309-3315.

Sposito, G. 1984 *The surface chemistry of soils*. New York: Oxford University Press.

Sposito, G. 1996 *The environmental chemistry of aluminium*

Stern, O. 1924 *Z. Elektrochem.* 30, 508.

Strobel, B. W. 2001 Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution - a review. *Geoderma* 99, 169-198.

Stumm, W. 1995 The inner sphere surface complex - A key to understanding surface reactivity. In *Aquatic chemistry - Interfacial and Interspecies processes*, vol. 244 (ed. C. P. Huang, C. R. O'Melia & J. J. Morgan), pp. 1-32.

Stumm, W. & Morgan, J. J. 1996 *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*.

Stumpf, T., Bauer, A., Coppin, F. & Kim, J. I. 2001a Time-resolved laser fluorescence spectroscopy study of the sorption of Cm(III) onto smectite and kaolinite. *Environmental Science and Technology* 35, 3691-3694.

Stumpf, T., Fanghanel, T. & Grenthe, I. 2002 Complexation of trivalent actinide and lanthanide ions by glycolic acid: a TRLFS study. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 3799-3804.

Stumpf, T., Rabung, T., Klenze, R., Geckeis, H. & Kim, J. I. 2001b Spectroscopic study of Cm(III) sorption onto gamma-alumina. *Journal Of Colloid And Interface Science* 238, 219-224.

Suominen, K., Kitunen, V. & Smolander, A. 2003 Characteristics of dissolved organic matter and phenolic compounds in forest soils under silver birch (*Betula pendula*), Norway spruce (*Picea abies*) and Scots pine (*Pinus sylvestris*). *European Journal of Soil Science* 54, 287-293.

Supkowski, R. M. & Horrocks, W. D., Jr. 2002 On the determination of the number of water molecules, q, coordinated to europium(III) ions in solution from luminescence decay lifetimes. *Inorganica Chimica Acta* 340, 44-48.

Surugau, N. & Urban, P. L. 2009 Electrophoretic methods for separation of nanoparticles. *Journal of Separation Science* 32, 1889-1906.

Szekeres, M., Tombacz, E., Ferencz, K. & Dekany, I. 1998 Adsorption of salicylate on alumina surfaces. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 141, 319-325.

Tan, X. L., Wang, X. K., Geckeis, H. & Rabung, T. 2008 Sorption of Eu(III) on humic acid or fulvic acid bound to hydrous alumina studied by SEM-EDS, XPS, TRLFS, and batch techniques. *Environmental Science & Technology* 42, 6532-6537.

Tao, Z. Y., Li, W. J., Zhang, F. M., Ding, Y. Q. & Yu, Z. 2003 Am(III) adsorption on oxides of aluminium and silicon: effects of humic substances, pH, and ionic strength. *Journal of Colloid and Interface Science* 265, 221-226.

Tao, Z. Y., Li, W. J., Zhang, F. M. & Han, J. 2006 Adsorption of Am(III) on red earth and natural hematite. *Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry* 268, 563-568.

Thomas, F., Bottero, J. Y. & Cases, J. M. 1989 An experimental study of the adsorption mechanisms of aqueous organic acids on porous aluminas .2. Electrochemical modeling of salicylate adsorption. *Colloids and Surfaces* 37, 281-294.

Tochiyama, O., Yamazaki, H. & Li, N. 1996 Effect of the concentration of metal ions on their adsorption on various hydrous iron and aluminum oxides. *Journal of Nuclear Science and Technology* 33, 846-851.

Toraishi, T., Nagasaki, S. & Tanaka, S. 2005 A theoretical study on molecular structure of Eu(III)-salicylate complexes in aqueous system. *Journal Of Molecular Structure-Theochem* 757, 87-97.

Tulyathan, V., Boulton, R. B. & Singleton, V. L. 1989 Oxygen-uptake by Gallic acid as a model for similar reactions in wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 37, 844-849.

Turkel, N., Aydin, R. & Ozer, U. 1999 Stabilities of complexes of Scandium(III) and Yttrium(III) with salicylic acid. *Turkish Journal Of Chemistry* 23, 249-256.

Utsunomiya, S., Kersting, A. B. & Ewing, R. C. 2009 Groundwater nanoparticles in the far-field at the Nevada test site: Mechanism for radionuclide transport. *Environmental Science & Technology* 43, 1293-1298.

Valeur, B. 2002 *Molecular Fluorescence*. Weinheim.

Vanifatova, N. G., Spivakov, B. Y., Mattusch, J., Franck, U. & Wennrich, R. 2005 Investigation of iron oxide nanoparticles by capillary zone electrophoresis. *Talanta* 66, 605-610.

Vanifatova, N. G., Spivakov, B. Y., Mattusch, J. & Wennrich, R. 2003 Size separation of silica nanospheres by means of capillary zone electrophoresis. *Talanta* 59, 345-353.

Vercouter, T. 2005 Complexes aqueux de lanthanides(III) et actinides(III) avec les ions carbonate et sulfate. Etude thermodynamique par spectrofluorimétrie laser résolue en temps et spectrométrie de masse à ionisation de spray. Evry: Université Evry Val d'Essonne.

Vercouter, T., Amekraz, B., Moulin, C., Griffaut, E. & Vitorge, P. 2005a Sulfate complexation of trivalent lanthanides probed by nanoelectrospray mass spectrometry and time-resolved laser-induced luminescence. *Inorganic Chemistry* 44, 7570-7581.

Vercouter, T., Vitorge, P., Trigoulet, N., Griffaut, E. & Moulin, C. 2005b $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ and the limiting carbonate complexes of other M^{2+} f-elements in aqueous solutions: a solubility and TRLFS study. *New Journal of Chemistry* 29, 544-553.

Verdes, G., Gout, R. & Castet, S. 1992 Thermodynamic properties of the aluminate ion and of Bayerite, Boehmite, Diaspore And Gibbsite. *European Journal of Mineralogy* 4, 767-792.

Wang, X., Dong, W., Dai, X., Wang, A., Du, J. & Tao, Z. 2000 Sorption and desorption of Eu and Yb on alumina: mechanisms and effect of fulvic acid. *Applied Radiation and Isotopes* 52, 165-173.

Wang, Z. M., van de Burgt, L. J. & Choppin, G. R. 1999 Spectroscopic study of lanthanide(III) complexes with carboxylic acids. *Inorganica Chimica Acta* 293, 167-177.

Wiersema, P. H., Loeb, A. L. & Overbeek, J. T. 1966 Calculation of electrophoretic mobility of a spherical colloid particle. *Journal of Colloid and Interface Science* 22, 78-99.

Wood, S. A. 1993 The aqueous geochemistry of the rare-earth elements - Critical stability constants for complexes with simple carboxylic acids at 25-degrees-C and 1-bar and their application to nuclear waste management. *Engineering Geology* 34, 229-259.

Xu, D., Ning, Q. L., Zhou, X., Chen, C. L., Tan, X. L., Wu, A. D. & Wang, X. 2005 Sorption and desorption of Eu(III) on alumina. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 266, 419-424.

Yost, E. C., Tejedortejedor, M. I. & Anderson, M. A. 1990 In situ CIR-FTIR characterization of Salicylate complexes at the Goethite aqueous-solution interface. *Environmental Science & Technology* 24, 822-828.

Zhao, P. H., Zavarin, M., Leif, R. N., Powell, B. A., Singleton, M. J., Lindvall, R. E. & Kersting, A. B. 2011 Mobilization of actinides by dissolved organic compounds at the Nevada Test Site. *Applied Geochemistry* 26, 308-318.

CHAPITRE 2

Etude des systèmes ternaires Eu(III)/acides phénoliques/Al₂O₃ par électrophorèse capillaire

Table des matières

1	Introduction	109
2	Choix des conditions opératoires	109
2.1	Milieu d'étude	109
2.2	Détection	110
3	Analyse avec un capillaire modifié neutre permanent	112
4	Analyse avec un capillaire modifié semi-permanent chargé positivement	113
4.1	Particules d'alumine	113
4.2	acides phénoliques.....	115
4.3	Suivi de Eu(III) par CE-UV-indirecte	116
5	Etude du binaire Eu(III)/Alumine par suivi de l'alumine en CE-UV-directe	118
6	Conclusion.....	125
7	Références	125

Liste des figures

Figure II-1 : Spectres d'absorbance UV-visible des particules d' Al_2O_3 (A) et des acides phénoliques (B) à pH 5 et $I = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$ (NaCl).	111
Figure II-2 : Electrophérogramme d'un échantillon d' Al_2O_3 obtenu avec un capillaire greffé neutre. Capillaire greffé HPC, réalisé au laboratoire, $50 \mu\text{m} \times 30,7 \text{ cm}$ (détection, $20,7 \text{ cm}$). Electrolyte de séparation : MES 20 mmol.L^{-1} / TRIS 4 mmol.L^{-1} , pH 5,5, force ionique ajustée à 10 mmol.L^{-1} (NaCl). Tension de séparation : 30 kV. Echantillon : nanoparticules d' Al_2O_3 : 5 g.L^{-1} (taille 250 nm). Injection : 0,5 PSI / 4 s. Détection UV à 214 nm.	113
Figure II-3 : Schéma présentant les conditions de migration des particules d'alumine en CE avec une modification du capillaire par le didodécyltriméthylammonium (DDABr).	114
Figure II-4 : Electrophérogramme d'une suspension d'alumine présenté classiquement avec en abscisse une échelle de temps (A) ou reconstruit avec une échelle de mobilité (B). Capillaire en silice vierge, $50 \mu\text{m di} \times 60 \text{ cm}$ (détection, 50 cm), modifié au préalable par du DDABr ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ dans l'électrolyte de séparation). Electrolyte de séparation : MES 20 mmol.L^{-1} / TRIS 4 mmol.L^{-1} ; pH 5,5 ; $I = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ ajustée à 10 mmol.L^{-1} (NaCl). Marqueur neutre : DMSO dans l'électrolyte de séparation. Tension de séparation : -30 kV. Echantillon : nanoparticules d' Al_2O_3 à 2 g.L^{-1} (taille 250 nm). Détection UV à 214 nm.	114
Figure II-5 : Electrophérogrammes superposés des acides phénoliques injectés séparément présentés en temps de migration (A) et influence de la force ionique sur la valeur apparente de leurs mobilités électrophorétiques (maximum du pic) (B). Capillaire en silice vierge, $50 \mu\text{m} \times 60 \text{ cm}$ (détection, 50 cm), modifié au préalable par du DDABr ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ dans l'électrolyte de séparation). Electrolyte de séparation : MES 20 mmol.L^{-1} / TRIS 4 mmol.L^{-1} , pH 5,5, force ionique ajustée à 10 mmol.L^{-1} (NaCl). Tension de séparation : -30 kV. Echantillons : acide 4-hydroxybenzoïque 1 mmol.L^{-1} , (tracé bleu) ; acide 4,5-dihydroxybenzoïque 1 mmol.L^{-1} (tracé vert) et acide 4-hydroxy-3-méthoxybenzoïque $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ (tracé rouge). Marqueur neutre DMSO dans l'électrolyte de séparation (temps de séjour repéré par un trait noir sur (A)). Détection UV à 254 nm. (B) : les lignes joignant les points expérimentaux doivent être prises comme un simple guide visuel.	115
Figure II-6 : Description du principe du suivi de Eu(III) libre par CE en injectant en continu le binaire $\text{Eu(III)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CE en mode frontal).	117
Figure II-7 : Electrophérogrammes reconstruits avec une échelle de mobilité en abscisse de systèmes binaires $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Eu(III)}$ avec des concentrations variables en Eu(III) . Capillaire en silice vierge, $50 \mu\text{m di} \times 60 \text{ cm}$ (détection, 50 cm), modifié au préalable par du DDABr ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ dans l'électrolyte de séparation). Electrolyte de séparation : MES 20 mmol.L^{-1} / TRIS 4 mmol.L^{-1} ; pH 5,5; contenant des concentrations variables en Eu(III) (de 0 à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$); I est ajustée à 10 mmol.L^{-1} avec NaCl. Marqueur neutre : DMSO dans l'électrolyte de séparation. Tension de séparation : -30 kV. Echantillon : nanoparticules d' Al_2O_3 : 2 g.L^{-1} (taille 250 nm) + Eu(III) (concentrations variables de 0 à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Détection UV à 214 nm. Trois électrophérogrammes sont superposés pour chaque système.	119

- Figure II-8 : Superposition d'électrophérogrammes reconstruits avec une échelle de mobilité en abscisse de systèmes binaires $\text{Eu(III)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ contenant des concentrations variables en Eu(III) . Conditions opératoires : voir Figure 6.120
- Figure II-9 : Abaques de Wiersema, recalculées par Pyell, (issu de Pyell 2010). Données de cette étude : Al_2O_3 de diamètre 250 nm. Force ionique 4 mmol.L⁻¹, point rouge ; force ionique 30 mmol.L⁻¹, point vert. Pour des particules de ce diamètre, le rayon hydrodynamique a été assimilé au rayon du solide.121
- Figure II-10 : Evolution de la mobilité électrophorétique des particules d'alumine en fonction de la concentration en Eu(III) dans l'échantillon et dans l'électrolyte de séparation. Toutes les mobilités ont été recalculées pour une force ionique de 0,03 mol.L⁻¹. Conditions opératoires : voir Figure 6 avec I ajustée avec NaCl à 10 mmol.L⁻¹ pour $10^{-5} < [\text{Eu(III)}]_{\text{initial}} < 10^{-3}$ mol.L⁻¹ (cercles noirs), à 21 mmol.L⁻¹ pour $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} < [\text{Eu(III)}]_{\text{initial}} < 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (losanges blancs) et à 30 mmol.L⁻¹ pour $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} < [\text{Eu(III)}]_{\text{initial}} < 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (triangles noirs).123
- Figure II-11 : Représentation des données expérimentales obtenues aux forces ioniques 10 (retraitées pour une force ionique de 30 mmol.L⁻¹) et 30 mmol.L⁻¹ selon l'équation de Scatchard. Conditions opératoires voir Figure II-10.124

Liste des tableaux

Tableau II-1 : Mobilités électro-osmotiques obtenues pour différents modificateurs (DDABr, Polybrène) et électrolytes.	117
Tableau II-2 : Evolution des rapports k_a et de la mobilité de l'alumine en absence d'Eu(III), en fonction de la force ionique du milieu	122

1 INTRODUCTION

Pour étudier les interactions entre les trois entités Ln(III) /acide phénolique/alumine, la première technique mise en œuvre a été l'électrophorèse capillaire (CE). C'est en effet une technique innovante et automatisable pour l'étude de tels systèmes, qui pourrait permettre de suivre les trois entités étudiées simultanément. En outre, les quantités de d'échantillon et de solvant nécessaires sont faibles, ce qui faciliterait la transposition à l'analyse d'échantillons actifs.

La difficulté majeure a été d'obtenir un capillaire de séparation dont la paroi interne présentait le moins d'interactions possible avec les trois entités étudiées. En effet, les propriétés physico-chimiques des trois espèces sont très différentes, pouvant conduire à de nombreuses interactions avec les parois du capillaire. En particulier, dans les conditions d'étude, qui seront détaillées par la suite, Eu(III) et les particules d'alumine sont chargées positivement tandis que les acides phénoliques sont chargés négativement. Pour cette étude, l'utilisation d'un capillaire modifié avec une surface interne neutre semblait, a priori, le meilleur compromis et sera discuté dans ce chapitre. La seconde difficulté a été de choisir une méthode de détection adaptée aux différents composants du système, et pouvant être employée pour étudier un système ternaire, c'est à dire contenant les trois entités. En particulier, les détections par conductimétrie et absorbance UV-indirecte ont été envisagées pour le suivi de l' Eu(III) , et seront présentées dans ce chapitre. Enfin, les résultats relatifs à l'étude du système $\text{Eu(III)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans des conditions optimisées, c'est à dire avec un capillaire modifié, chargé positivement en surface de façon semi-permanente et associé à une détection par absorbance UV-directe, seront principalement détaillés.

2 CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES

2.1 MILIEU D'ETUDE

Plusieurs contraintes, développées ci-dessous, sont à prendre en compte pour optimiser les conditions opératoires et en particulier la composition de l'électrolyte support et de l'échantillon.

Un milieu tamponné est recommandé en CE, notamment avec un capillaire en silice vierge, en raison de l'existence d'un écoulement électro-osmotique, dépendant du pH. L'acide 2-(N-morpholino)ethanesulfonique (MES) et le trishydroxyméthylaminométhane (TRIS), utilisés pour la préparation de tampons biologiques, sont couramment décrits dans la

littérature comme peu ou pas complexantes vis-à-vis de Eu(III) ; les études étant menées pour des concentrations en tampon inférieures à 20 mmol.L⁻¹.

Une force ionique faible étant plus favorable pour la stabilité colloïdale, il a été choisi de la fixer, selon les études, entre 10 mmol.L⁻¹ et 30 mmol.L⁻¹ par ajustement avec NaCl. Le pH a été fixé à 5,5 avec un tampon MES/Na⁺ ou MES/TRIS, afin de s'affranchir des complexes et précipités d'Eu(III) (hydroxydes et carbonates). En effet, un calcul de spéciation de Eu(III), réalisée à l'aide du logiciel PHREEQC dans ces conditions met en évidence la présence de telles espèces dès pH 6, comme cela a été présenté sur le diagramme de spéciation (cf. Chapitre 1, Figure 14).

Le point de charge nulle de l'alumine utilisé a été déterminé entre pH 8,4 et 9,5, comme cela sera détaillé dans le chapitre 4. Ainsi, les particules en suspension dans une solution à pH 5,5 portent une charge de surface globalement positive.

L'objectif de cette étude a donc été de déterminer les conditions expérimentales de CE, permettant de mieux comprendre les interactions qui ont lieu dans un système contenant les trois entités Eu(III), acide phénolique et Al₂O₃.

2.2 DETECTION

En CE, plusieurs modes de détection sont envisageables. La plus courante est le suivi de l'absorbance UV en mode direct ou indirect. Les acides phénoliques sélectionnés ainsi que les particules d'Al₂O₃ présentent une absorbance UV suffisamment importante pour pouvoir mettre en œuvre ce mode de détection, comme le montre les spectres d'absorbance UV de la Figure II-1.

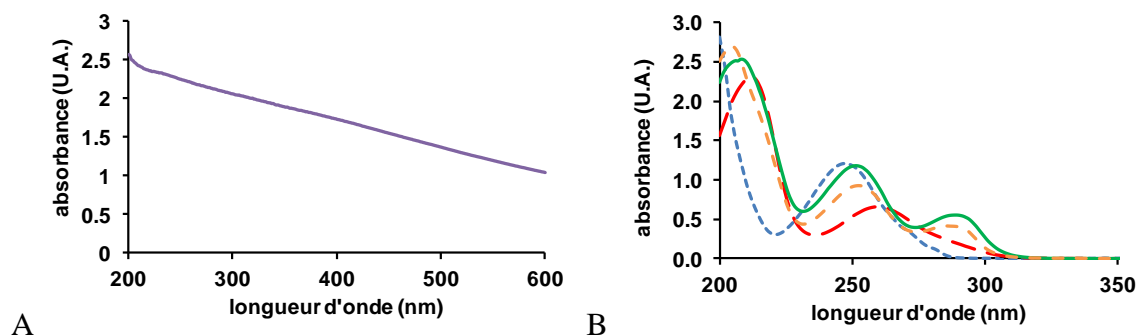


Figure II-1 : Spectres d'absorbance UV-visible des particules d'Al₂O₃ (A) et des acides phénoliques (B) à pH 5 et I = 10 mmol.L⁻¹ (NaCl).

A : C(Al₂O₃) : 0,5 g.L⁻¹. B : acide parahydroxybenzoïque (10⁻⁴ mol.L⁻¹) en pointillés bleu, acide protocatéchique (1,4.10⁻⁵ mol.L⁻¹) en trait plein vert, acide gallique (8.10⁻⁵ mol.L⁻¹) en tirets longs rouge et acide vanillique (10⁻⁴ mol.L⁻¹) en tirets orange.

Pour les composés qui ne possèdent pas de bonnes propriétés d'absorption, comme Eu³⁺ ($\epsilon = 1,3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) (Casanova 2008), une détection par absorbance UV-directe n'est pas possible. Une alternative pourrait être l'absorbance UV-indirecte. Cette dernière consiste à introduire un co-ion absorbant (chromophore) dans l'électrolyte. Lors du passage de l'analyte devant le détecteur, il se crée un déficit local du co-ion et par conséquent de l'absorbance mesurée. La faisabilité de cette détection pour l'étude de systèmes binaires, c'est à dire contenant les deux entités Eu(III) et Al₂O₃ sera détaillée dans la partie 4.3, mais n'a pas pu être optimisée pour cette étude.

La détection par conductimétrie a également été testée. Les analyses réalisées avec cette technique n'ont pas pu être exploitées car la nature et la concentration des électrolytes utilisés n'étaient pas compatibles avec les contraintes du système (force ionique faible, pH 5,5, concentration faible en Eu(III)). Pour les systèmes considérés, la conductimétrie n'est donc pas utilisable. Si elle s'avérait prometteuse pour le suivi de toutes les espèces, et notamment Eu(III), les électrophérogrammes ont présenté de nombreux signaux parasites qu'il a été délicat de distinguer des signaux d'intérêt pour tous les échantillons étudiés. Tous les résultats présentés par la suite ont donc été obtenus par détection par absorbance UV-visible.

L'étude des particules d'Al₂O₃, portant une charge de surface globalement positive n'est pas possible à pH 5,5 dans un capillaire de silice vierge puisque celui-ci porte alors une surface chargée négativement ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 2$) (Parks 1965), d'où l'apparition d'interactions importantes entre la paroi du capillaire et les particules. Des interactions fortes (hétéro-coagulation) entre des particules de silice et d'alumine- α ont été mises en évidence par Meagher *et al.* (2002) pour les pH inférieurs à 6, dans un milieu de force ionique faible (KBr

$10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Afin de s'affranchir de ces interactions, plusieurs modifications de capillaire ont été envisagées : modifications permanentes (capillaire neutre) et modification semi-permanentes (capillaire chargé positivement).

3 ANALYSE AVEC UN CAPILLAIRE MODIFIE NEUTRE PERMANENT

Afin de s'affranchir des interactions existant entre les parois du capillaire et les analytes (Eu^{3+} et les particules d'alumine étant chargée positivement et acides phénoliques chargés négativement dans les conditions d'étude, cf 2.1), il a été envisagé dans un premier temps, de modifier le capillaire en créant une surface interne, irréversiblement neutre, par greffage covalent entre les groupements silanol de la surface et un polymère neutre ; l'enjeu étant d'avoir un écoulement électroosmotique nul. Plusieurs greffages, utilisant des polymères différents ont été préparés au laboratoire, il s'agit des greffages à base d'hydroxypropylcellulose (HPC), d'alcool polyvinylique (PVA), et de polyacrylamide linéaire (LPA), dont les protocoles sont décrits dans l'annexe 1. D'autres capillaires de ce type, disponibles commercialement, ont également été testés et sont référencés Beckman eCAP N-CHO (correspondant au greffage PVA) et eCAP Neutral (correspondant au greffage polyacrylamide). La Figure II-2 présente l'électrophérogramme de l'alumine obtenu dans le cas du greffage HPC réalisé au laboratoire (Shen & Smith 1999). Pour cette acquisition, la concentration en Al_2O_3 utilisée est élevée (5 g.L^{-1}) par rapport aux concentrations qui seront utilisées par la suite (environ 2 g.L^{-1}). Pourtant aucun pic n'est visible sur la Figure II-2. Tous les capillaires greffés neutre de façon permanente qui ont été testés par la suite, achetés commercialement ou réalisés au laboratoire, conduisent à des électrophérogrammes très similaires à celui présenté sur la Figure II-2 ; tous sont inexploitable. L'allure de l'électrophérogramme est répétable, c'est à dire que plusieurs capillaires greffés indépendamment ou disponibles dans le commerce et plusieurs suspensions d' Al_2O_3 conduisent au même résultat.

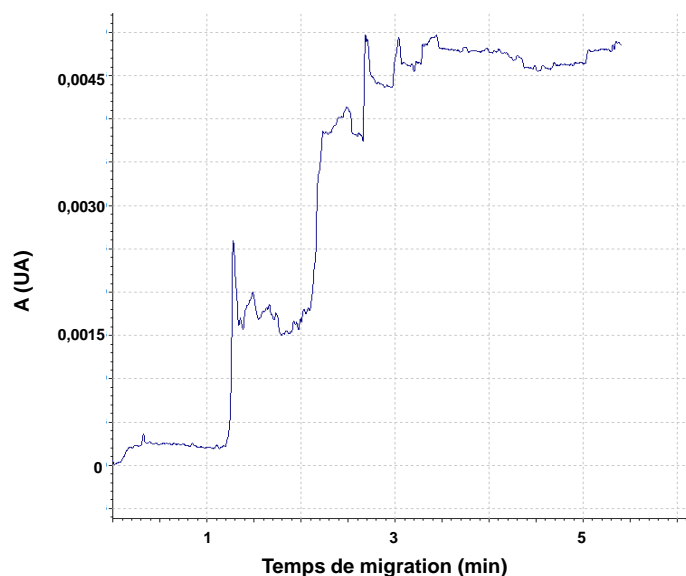


Figure II-2 : Electrophérogramme d'un échantillon d' Al_2O_3 obtenu avec un capillaire greffé neutre. Capillaire greffé HPC, réalisé au laboratoire, $50\ \mu\text{m} \times 30,7\ \text{cm}$ (détection, $20,7\ \text{cm}$). Electrolyte de séparation : MES $20\ \text{mmol.L}^{-1}$ / TRIS $4\ \text{mmol.L}^{-1}$, pH 5,5, force ionique ajustée à $10\ \text{mmol.L}^{-1}$ (NaCl). Tension de séparation : 30 kV. Echantillon : nanoparticules d' Al_2O_3 : $5\ \text{g.L}^{-1}$ (taille 250 nm). Injection : 0,5 PSI / 4 s. Détection UV à 214 nm.

4 ANALYSE AVEC UN CAPILLAIRE MODIFIE SEMI-PERMANENT CHARGE POSITIVEMENT

4.1 PARTICULES D'ALUMINE

Les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus avec une modification cationique semi-permanente à base de tensioactifs, avec le bromure de didodécyldiméthylammonium (DDABr) et dans une moindre mesure avec du bromure d'hexadiméthrine (Polybrène). Les détails des protocoles sont donnés en annexe 1. Dans ce cas, il se forme à la surface du capillaire une double couche cationique, comme l'illustre la Figure II-3.

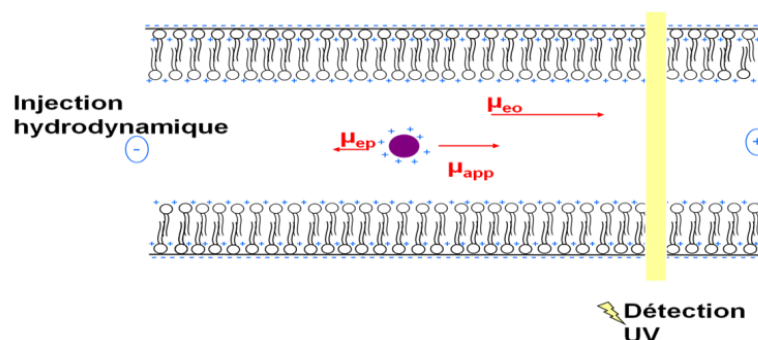


Figure II-3 : Schéma présentant les conditions de migration des particules d'alumine en CE avec une modification du capillaire par le didodécyldiméthylammonium (DDABr).

Dans ces conditions, les analyses de nanoparticules sont rapides (10 à 15 min) et les interactions entre la paroi du capillaire et les particules sont supprimées, comme le montre l'électrophérogramme présenté sur la Figure II-4. La structure bimodale du pic correspondant aux particules d' Al_2O_3 peut s'expliquer par l'hétérogénéité de taille et/ou de charge dans l'échantillon. En effet, l'échantillon d'alumine utilisé est composé, d'après les données du fournisseur, d'alumine- γ pouvant contenir de 5 à 20% d'alumine- α . Afin de faciliter les comparaisons entre les différentes acquisitions, les électrophérogrammes peuvent également être reconstruits avec une échelle de mobilité en abscisse, comme sur la Figure II-4B.

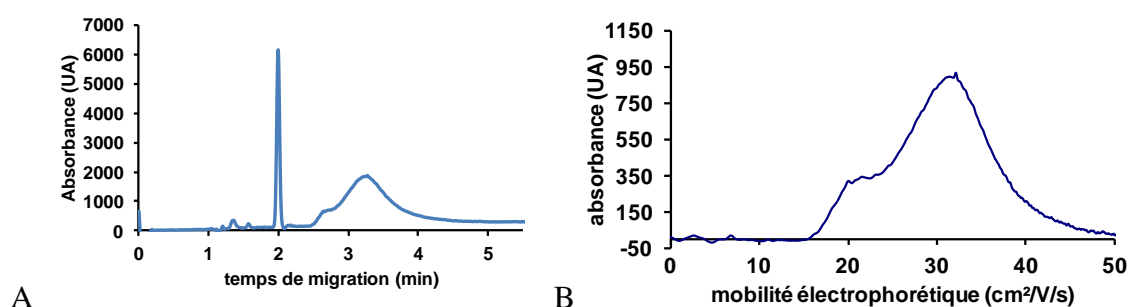


Figure II-4 : Electrophérogramme d'une suspension d'alumine présenté classiquement avec en abscisse une échelle de temps (A) ou reconstruit avec une échelle de mobilité (B). Capillaire en silice vierge, 50 μm di \times 60 cm (détection, 50 cm), modifié au préalable par du DDABr (0,1 mmol.L⁻¹ dans l'électrolyte de séparation). Electrolyte de séparation : MES 20 mmol.L⁻¹ / TRIS 4 mmol.L⁻¹; pH 5,5; I = 4 mmol.L⁻¹ ajustée à 10 mmol.L⁻¹ (NaCl). Marqueur neutre : DMSO dans l'électrolyte de séparation. Tension de séparation : -30 kV. Echantillon : nanoparticules d' Al_2O_3 à 2 g.L⁻¹ (taille 250 nm). Détection UV à 214 nm.

4.2 ACIDES PHENOLIQUES

Les pK_a des fonctions carboxyliques des acides phénoliques se situent autour de 4,5 comme cela est présenté dans le chapitre 1 (Tableau I-4). Au pH d'étude (5,5), les acides sont donc chargés négativement, c'est à dire qu'environ 90% de l'acide introduit est sous forme déprotonée (A^-) et 10% sous la forme protonée (AH). Néanmoins, comme le montre la Figure II-5A, les valeurs expérimentales apparentes des mobilités électrophorétiques des acides sont proches de 0 lorsque la force ionique est faible, en particulier pour l'acide 4,5-dihydroxybenzoïque (protocatéchique) dont le maximum du pic est confondu avec celui du marqueur neutre. De plus, les valeurs expérimentales apparentes des mobilités électrophorétiques augmentent en valeur absolue lorsque la force ionique augmente (Figure II-5 B). Cela met en évidence des interactions électrostatiques entre les acides étudiés et les molécules de DDABr servant à inverser l'écoulement électro-osmotique. Enfin, les électrophérogrammes de la Figure II-5A présentent des traînées arrières qui traduisent une cinétique lente de désorption de ces acides de la paroi du capillaire.

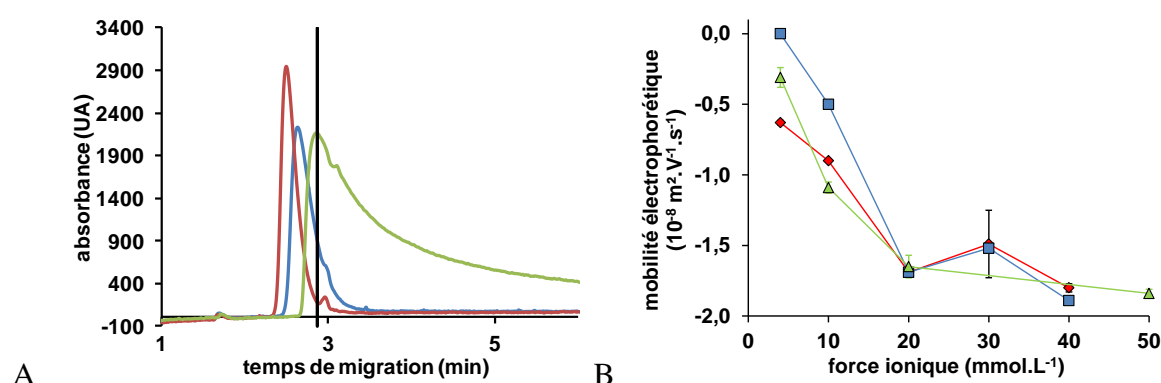


Figure II-5 : Electrophérogrammes superposés des acides phénoliques injectés séparément présentés en temps de migration (A) et influence de la force ionique sur la valeur apparente de leurs mobilités électrophorétiques (maximum du pic) (B). Capillaire en silice vierge, $50 \mu\text{m} \times 60 \text{ cm}$ (détection, 50 cm), modifié au préalable par du DDABr ($0,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'électrolyte de séparation). Electrolyte de séparation : MES $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ / TRIS $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 5,5, force ionique ajustée à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (NaCl). Tension de séparation : -30 kV . Echantillons : acide 4-hydroxybenzoïque $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, (tracé bleu) ; acide 4,5-dihydroxybenzoïque $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (tracé vert) et acide 4-hydroxy-3-méthoxybenzoïque $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (tracé rouge). Marqueur neutre DMSO dans l'électrolyte de séparation (temps de séjour repéré par un trait noir sur (A)). Détection UV à 254 nm . (B) : les lignes joignant les points expérimentaux doivent être prises comme un simple guide visuel.

Au dessus d'une force ionique de 20 mmol.L^{-1} , la valeur expérimentale apparente de la mobilité électrophorétique des acides n'augmente pratiquement plus, en valeur absolue, et semble atteindre un plateau (Figure II-5B). Cependant, une augmentation de la force ionique risque de déstabiliser la suspension colloïdale. Il est donc nécessaire de trouver un compromis permettant de limiter les interactions entre les acides phénoliques et le DDABr tout en maintenant la stabilité colloïdale.

4.3 SUIVI DE Eu(III) PAR CE-UV-INDIRECTE

La détection UV-indirecte a également été utilisée dans le but d'étudier les systèmes binaires $\text{Eu(III)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en mode frontal où l'espèce détectée était Eu^{3+} . La détection UV-indirecte est réalisée en utilisant un électrolyte permettant de tamponner le milieu et dont le co-ion absorbe dans l'UV (chromophore). Un électrolyte composé de MES et de créatinine (CREA) a donc été testé, le cation créatinium jouant le rôle de chromophore. Au préalable, il a été vérifié en SLRT que ce tampon n'était pas complexant vis-à-vis de Eu(III) .

L'objectif était de suivre Eu^{3+} libre dans les binaires $\text{Eu(III)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ par CE en mode frontal et d'en déduire, par différence entre la concentration libre mesurée et la concentration totale initiale dans le système, la concentration en Eu(III) sorbé sur les particules d'alumine. Pour cela, l'écoulement électro-osmotique anodique (écoulement inversé par rapport à l'écoulement dans un capillaire en silice vierge résultant de la modification de la paroi du capillaire), a dû être réduit de façon à détecter Eu(III) libre en premier en mode contre électro-osmotique (Figure II-6). La mobilité électrophorétique de Eu(III) doit donc être supérieure à la mobilité électro-osmotique en valeur absolue. La mobilité électrophorétique des lanthanides à force ionique nulle est comprise entre $7,2 \cdot 10^{-8}$ et $6,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Janos 2003). Ainsi en utilisant la formule de Friedel (équation (1)), valable pour les ions polychargés et pour les forces ioniques supérieures à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, la mobilité d' Eu^{3+} est comprise entre $5,3 \cdot 10^{-8}$ et $6,3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour une force ionique comprise entre 10 et 30 mmol.L^{-1} .

$$|m_j^0| = |m_j^\infty| e^{-\omega \sqrt{zI}} \quad (1)$$

où $|m_j^0|$ est la mobilité absolue de l'ion et $|m_j^\infty|$ est la mobilité à dilution infinie, z est la charge de l'ion considéré, I la force ionique et $\omega = 0,5$ si $z = 1$ et $\omega = 0,77$ si $z \geq 2$.

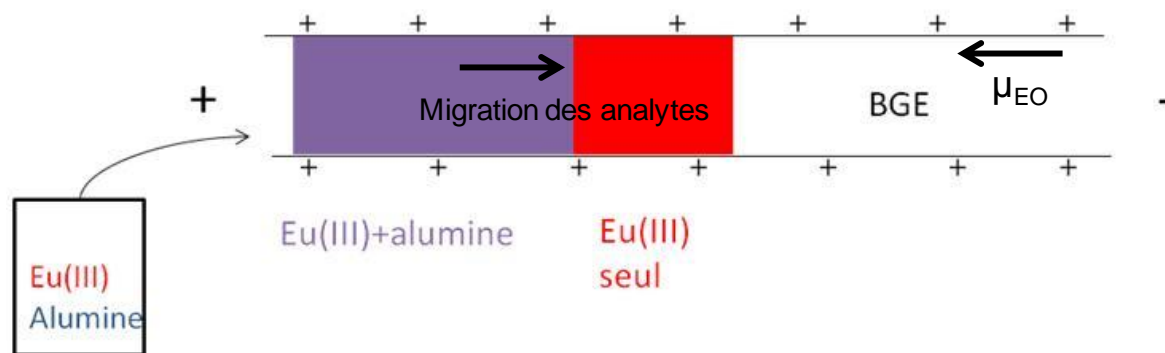


Figure II-6 : Description du principe du suivi de Eu(III) libre par CE en injectant en continu le binaire Eu(III)/Al₂O₃ (CE en mode frontal).

Afin de réduire l'écoulement électro-osmotique, différentes modifications de capillaires ont été testées. Comme pour les études menées en UV directe, le DDABr et le Polybrène apportent les meilleurs résultats en limitant l'adsorption des analytes sur les parois du capillaire. Le Tableau II-1 : Mobilités électro-osmotiques obtenues pour différents modificateurs (DDABr, Polybrène) et électrolytes. regroupe les valeurs des mobilités électro-osmotiques obtenues pour différents électrolytes, avec les modificateurs DDABr et Polybrène.

Tableau II-1 : Mobilités électro-osmotiques obtenues pour différents modificateurs (DDABr, Polybrène) et électrolytes.

Modificateur	Electrolyte (pH 5,5)	μ_{eo} (10^{-8} m ² /V/s)
DDABr	MES / CREA	-8,8
	(10 mmol.L ⁻¹ / 10,8 mmol.L ⁻¹)	
	MES/CREA	-7,7
	(30 mmol.L ⁻¹ / 32,3 mmol.L ⁻¹)	
Polybrène	MES / CREA	-6,35
	(28 mmol.L ⁻¹ / 30 mmol.L ⁻¹)	
	MES / CREA	-5,15
	(41,8 mmol.L ⁻¹ / 45 mmol.L ⁻¹)	
	MES / CREA	-4,95
	(46,5 mmol.L ⁻¹ / 50 mmol.L ⁻¹)	

A pH 5,5, pour des concentrations en créatinine comprises entre 10 et 45 mmol.L⁻¹, les forces ioniques sont très faibles. En effet, lorsque la concentration en créatinine dans l'électrolyte est 45 mmol.L⁻¹, la force ionique vaut 8,7 mmol.L⁻¹. Les écoulements électro-osmotiques alors engendrés sont importants et ne permettent pas de faire migrer Eu(III), en mode contre électro-osmotique, dans un temps acceptable. L'ajout d'un sel pour réduire

l'écoulement électro-osmotique n'est pas envisageable car il réduirait trop fortement la sensibilité de la détection en mode absorbance indirecte pour le domaine de concentration considéré en Eu(III) (10^{-5} à 10^{-6} mol.L⁻¹). Des systèmes de modification à triple couche, c'est à dire combinant l'adsorption de couches de Polybrène / polyvinylsulfate ou de dextransulfate / Polybrène auraient sans doute permis d'atteindre des mobilités électro-osmotiques plus faibles, mais ces systèmes ont été jugés trop complexes en vue d'une étude de sorption.

Pour conclure, les valeurs élevées des écoulements électro-osmotiques inversés obtenus avec le DDABr et le Polybrène ont empêché l'utilisation de la détection UV indirecte pour l'étude des systèmes binaires Al₂O₃/Eu(III) en mode frontal.

5 ETUDE DU BINAIRE EU(III)/ALUMINE PAR SUIVI DE L'ALUMINE EN CE-UV-DIRECTE

Les échantillons contenant Eu(III) et Al₂O₃ ont été préparés et mis sous agitation pendant 24 h avant analyse pour atteindre l'équilibre de sorption (Alliot et al. 2006; Rabung et al. 2000).

L'étude a été réalisée par CE sur le système binaire Eu(III)/Al₂O₃. Eu(III) est présent dans l'échantillon car le temps de contact nécessaire pour atteindre le palier de sorption du cation sur Al₂O₃ est de plusieurs heures (Alliot et al. 2006; Rabung et al. 2000; Wang et al. 2000).

Eu(III) est également introduit dans l'électrolyte de séparation en mêmes concentrations que dans l'échantillon dans le but de maintenir les édifices pendant la migration électrophorétique et de limiter les discontinuités de milieux entre l'échantillon et l'électrolyte. Enfin, pour assurer la continuité des milieux, les forces ioniques sont ajustées par ajout de NaCl dans les échantillons et dans les électrolytes de séparation. Des électrophérogrammes obtenus pour différentes concentrations en Eu(III) sont présentés sur la Figure II-7.

Trois acquisitions d'un même échantillon sont présentées sur chaque électrophérogramme. L'épaulement en début de pic n'apparaît pas pour toutes les suspensions malgré un protocole de préparation systématiquement identique (milieu de dilution, durée et amplitude des ultrasons utilisés pour disperser les particules dans la suspension mère d'Al₂O₃ au moment de la mise en suspension et juste avant le prélèvement). Cet épaulement reflète l'hétérogénéité en taille et/ou en charge de la poudre utilisée pour la préparation des suspensions.

Sur l'ensemble des acquisitions, une bonne répétabilité a été mise en évidence, avec des coefficients de variation inférieurs à 10 % sur les aires et à 2 % sur les mobilités électrophorétiques, sur 4 acquisitions successives. La Figure II-8 présente l'évolution des électrophérogrammes lorsque le rapport $[\text{Eu(III)}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ augmente.

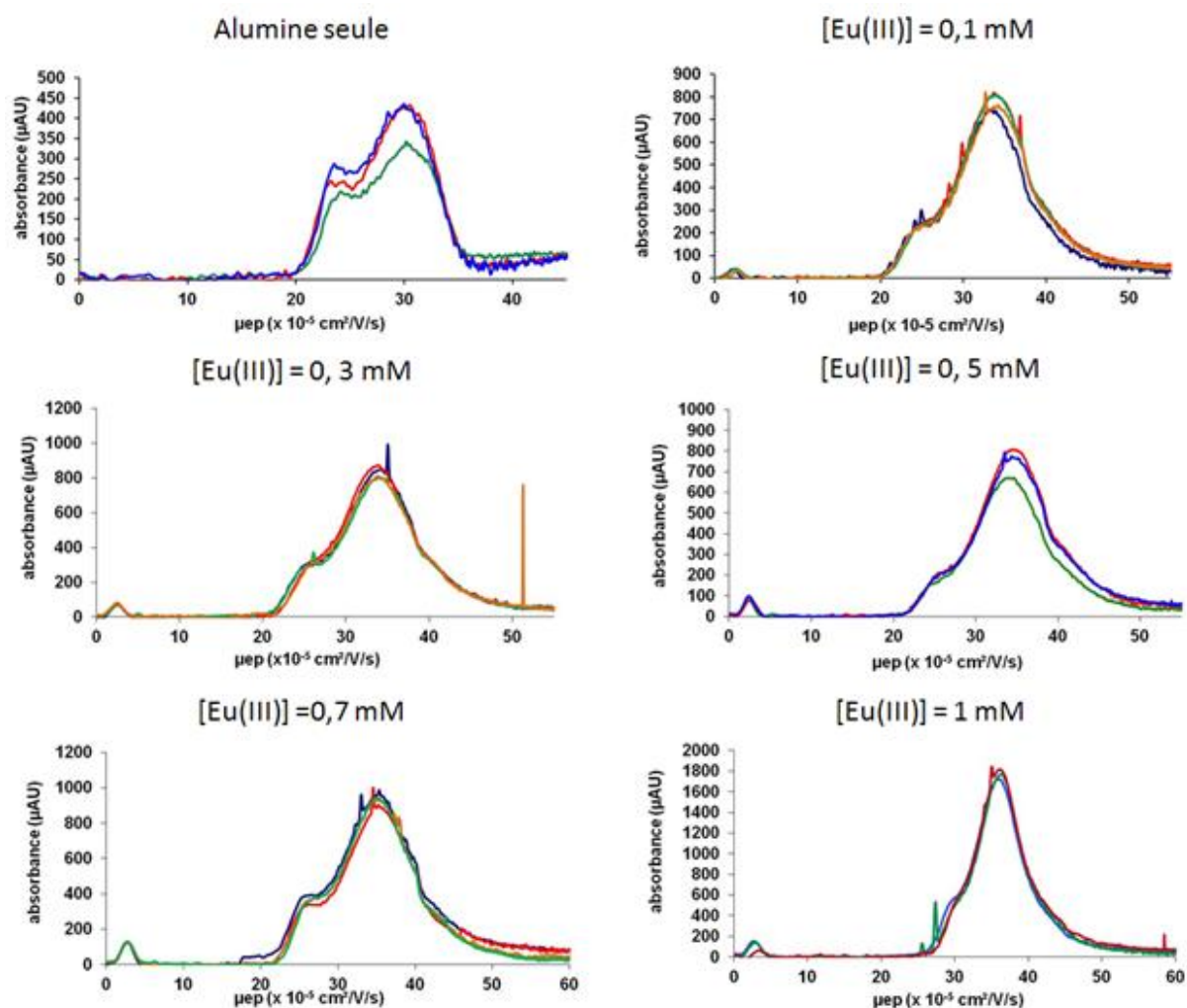


Figure II-7 : Electrophérogrammes reconstruits avec une échelle de mobilité en abscisse de systèmes binaires Al_2O_3 / Eu(III) avec des concentrations variables en Eu(III) . Capillaire en silice vierge, 50 μm di \times 60 cm (détection, 50 cm), modifié au préalable par du DDABr (0,1 mmol.L^{-1} dans l'électrolyte de séparation). Electrolyte de séparation : MES 20 mmol.L^{-1} / TRIS 4 mmol.L^{-1} ; pH 5,5; contenant des concentrations variables en Eu(III) (de 0 à 10^{-3} mol.L^{-1}); I est ajustée à 10 mmol.L^{-1} avec NaCl. Marqueur neutre : DMSO dans l'électrolyte de séparation. Tension de séparation : -30 kV. Echantillon : nanoparticules d' Al_2O_3 : 2 g.L^{-1} (taille 250 nm) + Eu(III) (concentrations variables de 0 à 10^{-3} mol.L^{-1}). Détection UV à 214 nm. Trois électrophérogrammes sont superposés pour chaque système.

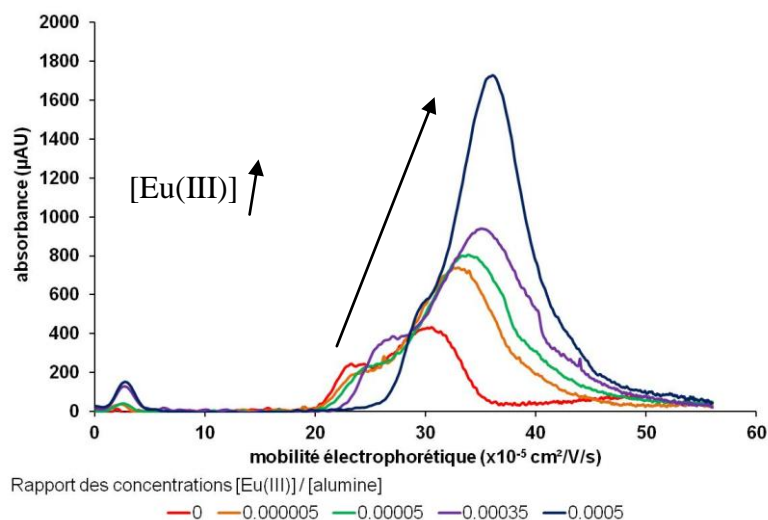


Figure II-8 : Superposition d'électrophérogrammes reconstruits avec une échelle de mobilité en abscisse de systèmes binaires Eu(III)/Al₂O₃ contenant des concentrations variables en Eu(III). Conditions opératoires : voir Figure 6.

Les électrophérogrammes évoluent avec le rapport [Eu(III)]/[Al₂O₃] : la mobilité et l'absorbance au maximum du pic augmentent et l'épaulement présent en début de pic diminue lorsque ce rapport augmente. La polydispersité tendrait donc à diminuer. D'autres analyses ont été menées avec des concentrations croissantes en Eu(III), allant jusqu'à [Eu(III)]_{initial} = 4.10⁻³ mol.L⁻¹. Il a alors été nécessaire d'augmenter progressivement la force ionique ($I = 21$ mmol.L⁻¹ pour $1,5.10^{-3} < [\text{Eu(III)}]_{\text{initial}} (\text{mol.L}^{-1}) < 2,5.10^{-3}$; puis $I = 30$ mmol.L⁻¹ pour $3.10^{-3} < [\text{Eu(III)}]_{\text{initial}} (\text{mol.L}^{-1}) < 4.10^{-3}$). Il s'agit en effet de travailler avec la force ionique la plus faible tout en augmentant [Eu(III)]. Tous les résultats obtenus ont alors été comparés pour déterminer l'impact de l'augmentation de [Eu(III)] sur la mobilité des particules d'alumine. Afin de s'assurer que la tendance observée n'était pas un effet de la force ionique, une correction est appliquée en utilisant les abaques de Wiersema *et al.* (1966) représentant la mobilité électrophorétique en fonction du produit κa où a est le rayon hydrodynamique de la particule (nm) et κ la longueur de Debye (nm). La Figure II-9 présente ces abaques, recalculés par Pyell (2010) ainsi que deux points obtenus dans cette étude pour l'alumine seule pour les forces ioniques 4 et 30 mmol.L⁻¹.

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_R k T}{e^2 N_A \sum c_i z_i^2} \right)^{1/2} \approx \frac{0,304}{\sqrt{I}} \text{ (en nm) dans l'eau à } 25^\circ\text{C},$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide ($8,854.10^{-12} \text{ C}^2.\text{N}^{-1}.\text{m}^{-2}$), ϵ_R est la constante diélectrique du milieu, k est la constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T est la température absolue (K), N_A est le nombre d'Avogadro ($6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$), e est la charge élémentaire de l'électron

($1,602 \cdot 10^{-19}$ C), c_i^∞ est la concentration de l'ion i au cœur de la solution électrolytique ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), z_i est la valence de l'ion i , I est la force ionique de l'électrolyte ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

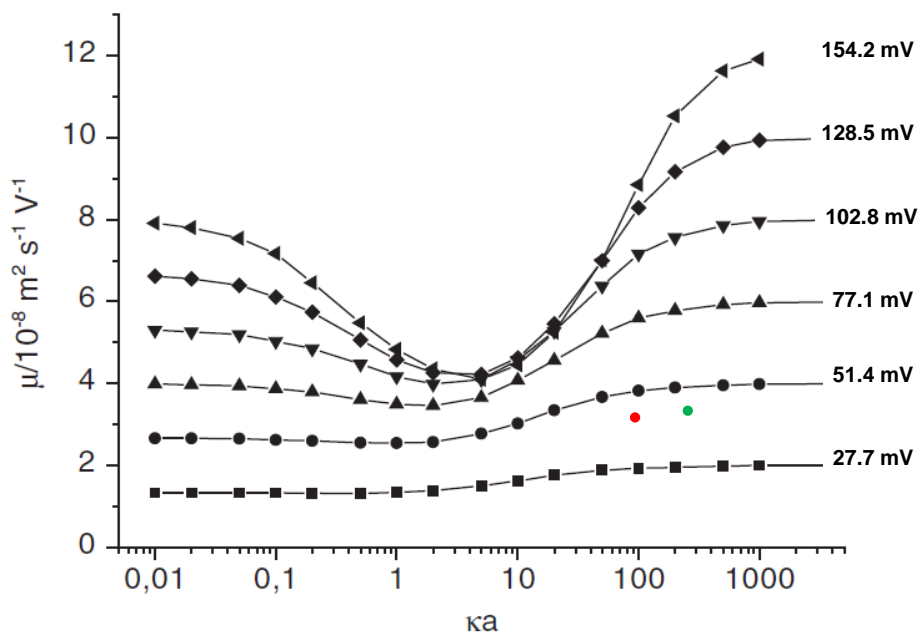


Figure II-9 : Abaques de Wiersema, recalculées par Pyell, (issu de Pyell 2010). Données de cette étude : Al₂O₃ de diamètre 250 nm. Force ionique 4 mmol.L⁻¹, point rouge ; force ionique 30 mmol.L⁻¹, point vert. Pour des particules de ce diamètre, le rayon hydrodynamique a été assimilé au rayon du solide.

Les valeurs des mobilités électrophorétiques obtenues pour les particules d'alumine en absence d'Eu(III) pour $I = 4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $I = 30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ont permis d'estimer l'amplitude de la correction induite par le seul effet de force ionique. En effet, dans cette étude, $80 > ka > 25$ (cf. Figure II-9), dans cette région des abaques, l'évolution de la mobilité est monotone avec ka . A rayon de particule constant, comme c'est le cas dans ce travail, une augmentation de la force ionique conduit ainsi à une augmentation de κ engendrant une très faible augmentation de la mobilité électrophorétique (cf. Figure II-9). Les résultats expérimentaux sont en accord avec ces conclusions puisque la mobilité électrophorétique de l'alumine seule augmente faiblement lorsque la force ionique passe de 4 à 21 mmol.L⁻¹ (passant de $3,07 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $3,24 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) puis elle est pratiquement constante lorsque la force ionique passe de 21 à 30 mmol.L⁻¹ (Tableau II-2).

Tableau II-2 : Evolution des rapports κa et de la mobilité de l'alumine en absence d'Eu(III), en fonction de la force ionique du milieu

I (mol.L ⁻¹)	κa	μ_{ep} (Alumine seule) (10 ⁻⁸ m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
0.004	26	3,07
0.021	60	3,24
0.03	71	3,24

Pour analyser l'évolution de la mobilité électrophorétique en fonction de la concentration en Eu(III), les mobilités électrophorétiques expérimentales ont été ramenées à celles obtenues pour une force ionique de 30 mmol.L⁻¹. Selon les abaques de la Figure II-9, l'évolution de la mobilité électrophorétique avec la force ionique est minime pour $21 < I$ (mmol.L⁻¹) < 30. C'est pourquoi les mobilités obtenues pour ces forces ioniques n'ont pas été corrigées, seules les mobilités obtenues avec $I = 10$ mmol.L⁻¹ l'ont été. L'évolution de la mobilité électrophorétique des particules d'alumine en fonction de la concentration en Eu(III), où toutes les forces ioniques ont été ramenées à 30 mmol.L⁻¹, est donnée sur la Figure II-10. Pour les trois séries, obtenues avec les trois forces ioniques, la mobilité des particules augmente avec la concentration en Eu(III). Néanmoins, les données obtenues à 21 mmol.L⁻¹ sont hors de la tendance des deux autres séries. Pourtant, le capillaire et la suspension mère d'alumine utilisés pour les séries à 21 et 30 mmol.L⁻¹ sont les mêmes. Pour cette raison, les données obtenues à 21 mmol.L⁻¹ ne sont pas prises en compte pour la suite.

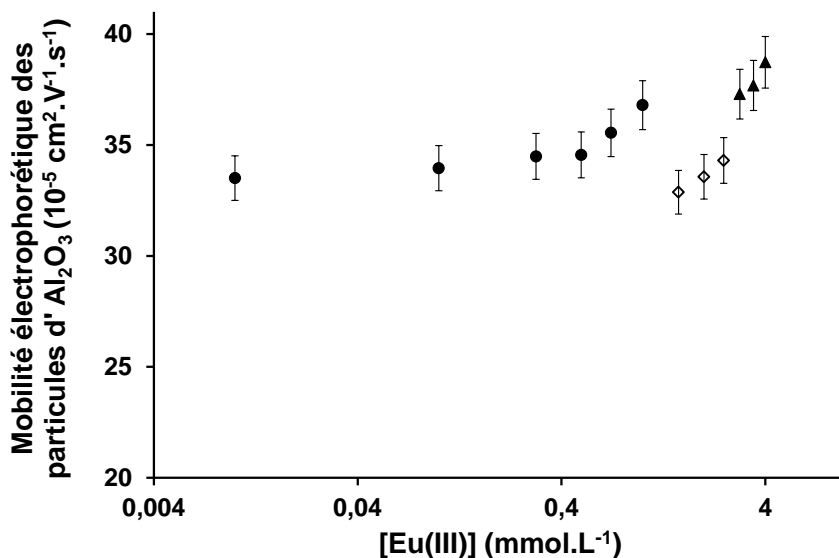


Figure II-10 : Evolution de la mobilité électrophorétique des particules d'alumine en fonction de la concentration en Eu(III) dans l'échantillon et dans l'électrolyte de séparation. Toutes les mobilités ont été recalculées pour une force ionique de 0,03 mol.L⁻¹. Conditions opératoires : voir Figure 6 avec I ajustée avec NaCl à 10 mmol.L⁻¹ pour $10^{-5} < [\text{Eu(III)}]_{\text{initial}} < 10^{-3}$ mol.L⁻¹ (cercles noirs), à 21 mmol.L⁻¹ pour $1,5 \cdot 10^{-3} < [\text{Eu(III)}]_{\text{initial}} < 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ (losanges blancs) et à 30 mmol.L⁻¹ pour $3 \cdot 10^{-3} < [\text{Eu(III)}]_{\text{initial}} < 4 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ (triangles noirs).

Les données obtenues à 10 et 30 mmol.L⁻¹, présentées avec le système de coordonnées de la Figure II-11 (mobilité électrophorétique en fonction de la concentration initiale en Eu(III)) ne permettent pas de conclure si l'interaction entre Eu(III) et les particules d'Al₂O₃ est de type Langmuir. Afin de le visualiser plus aisément, les résultats obtenus ont été exploités avec l'équation dite de Scatchard, rappelée ci-dessous :

$$K_f (\mu_{\text{ep}} - \mu_0) + K_f (\mu_{\text{max}} - \mu_0) = \frac{\mu_0 - \mu_{\text{ep}}}{[\text{Eu(III)}]}$$

où μ_{ep} est la mobilité électrophorétique expérimentale des particules d'Al₂O₃, en présence d'une certaine concentration d'Eu(III), μ_0 est la mobilité électrophorétique des particules d'Al₂O₃ en absence d'Eu(III), μ_{max} , la mobilité des particules lorsque tous les sites de sorption à la surface de Al₂O₃ sont saturés, et K_f la constante de sorption de Eu(III) sur un site de l'alumine. Il est important de noter que, si μ_0 est accessible dans notre cas, μ_{max} a été prise comme la valeur de la mobilité des particules lorsque $[\text{Eu(III)}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] = 10^{-3}$ mol.g⁻¹. Ceci est une approximation, car le palier de sorption n'est pas atteint expérimentalement. La

représentation de ce traitement est donnée sur la Figure II-11, le dernier point expérimental à droite correspondant à $[\text{Eu(III)}] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

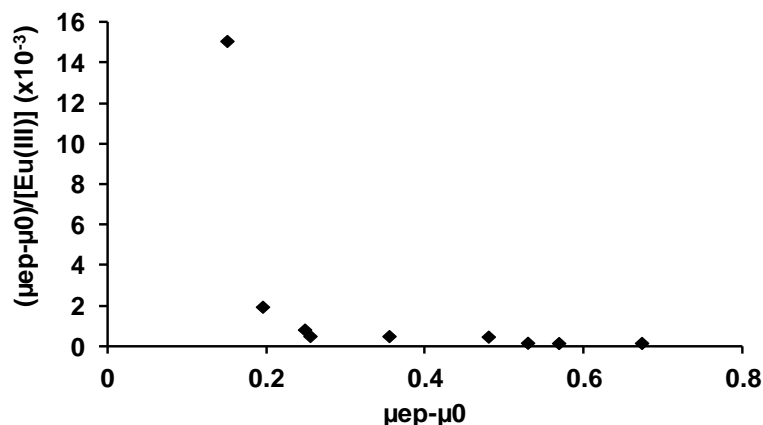


Figure II-11 : Représentation des données expérimentales obtenues aux forces ioniques 10 (retraitées pour une force ionique de 30 mmol.L^{-1}) et 30 mmol.L^{-1} selon l'équation de Scatchard. Conditions opératoires voir Figure II-10.

La Figure II-11 met en évidence un écart par rapport à un modèle de complexation à un site. En effet, il n'est pas envisageable d'adopter un modèle de régression linéaire pour traiter tous les points expérimentaux. Il faut envisager un modèle à plusieurs populations de sites ou une répartition continue de l'énergie de sites. Cependant, dans la représentation de Scatchard, l'exploitation des pentes des tangentes à la courbe de régression non-linéaire aux extrémités du domaine expérimental (c'est-à-dire pour les rapports de concentrations $[\text{Eu(III)}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ les plus faibles et les plus élevés) peut donner une indication sur les énergies des sites les plus forts et les plus faibles. Il est en effet possible d'estimer que les constantes de complexation $\log_{10}K$ pour le système $\text{Eu(III)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont comprises entre 3,1 et 5,1. Ces valeurs doivent être considérées comme des ordres de grandeur et des mesures complémentaires sont nécessaires pour obtenir des valeurs plus significatives, en prenant en compte un modèle de complexation à plusieurs sites et l'influence de la force ionique.

La présence de plusieurs sites à la surface de Al_2O_3 a déjà été présentée par plusieurs auteurs (Bargar et al. 1997; Rabung et al. 2000), qui ont montré la présence de sites de surface d'interaction forte, occupés les premiers, et peu nombreux ; ainsi que de sites de surface d'interaction faible, plus nombreux et occupés lorsque les premiers sont saturés.

Les données macroscopiques obtenues en CE permettent de conclure que le modèle de complexation à un site n'est pas adapté pour décrire le système $\text{Eu(III)}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Il est nécessaire

d'analyser ce système avec d'autres techniques, notamment la SLRT qui permettra d'avoir des informations sur l'environnement chimique de l'Eu(III).

6 CONCLUSION

Cette étude par CE de la sorption de Eu(III) sur des particules d'Al₂O₃ a permis de justifier un modèle de sorption à plusieurs sites, dont les constantes de sorption ont pu être estimées à partir de l'équation de Scatchard. Cette observation est cohérente avec les résultats décrits dans la littérature. Au vu des contraintes expérimentales déjà rencontrées dans l'étude du système binaire Eu(III)/Al₂O₃, il semble également très difficile de réussir à trouver des conditions expérimentales convenables pour observer chacune des trois entités du système ternaire : Eu(III), acide phénolique et Al₂O₃. Par conséquent, d'autres techniques telles que la SLRT, l'ICP-AES et l'UV-visible ont été privilégiées par la suite pour l'étude des systèmes binaires et ternaires.

7 REFERENCES

Alliot, C., Bion, L., Mercier, F. & Toulhoat, P. 2006 Effect of aqueous acetic, oxalic, and carbonic acids on the adsorption of europium(III) onto alpha-alumina. *Journal of Colloid and Interface Science* 298, 573-581.

Bargar, J. R., Towle, S. N., Brown, G. E. & Parks, G. A. 1997 XAFS and bond-valence determination of the structures and compositions of surface functional groups and Pb(II) and Co(II) sorption products on single-crystal α -Al₂O₃. *Journal of Colloid and Interface Science* 185, 473-492.

Casanova, D. 2008 Nanoparticules d'oxyde: développements et applications comme sondes biologiques. In *Laboratoire Optique et Biosciences*. Palaiseau: Ecole Polytechnique.

Janos, P. 2003 Analytical separations of lanthanides and actinides by capillary electrophoresis. *Electrophoresis* 24, 1982-1992.

Meagher, L., Maurdev, G. & Gee, M. L. 2002 Interaction forces between a bare silica surface and an alpha-alumina surface bearing adsorbed polyelectrolyte and surfactant. *Langmuir* 18, 2649-2657.

Parks, G. A. 1965 The Isoelectric points of solid oxides solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems. *Chemical Reviews* 65, 177-198.

Pyell, U. 2010 Characterization of nanoparticles by capillary electromigration separation techniques. *Electrophoresis* 31, 814-831.

Rabung, T., Stumpf, T., Geckeis, H., Klenze, R. & Kim, J. I. 2000 Sorption of Am(III) and Eu(III) onto gamma-alumina: experiment and modelling. *Radiochimica Acta* 88, 711-716.

Shen, Y. & Smith, R. D. 1999 High resolution capillary isoelectric focusing of proteins using highly hydrophilic-substituted cellulose-coated capillaries. *Journal of Microcolumn Separations* 12, 135-141.

Wang, X., Dong, W., Dai, X., Wang, A., Du, J. & Tao, Z. 2000 Sorption and desorption of Eu and Yb on alumina: mechanisms and effect of fulvic acid. *Applied Radiation and Isotopes* 52, 165-173.

Wiersema, P. H., Loeb, A. L. & Overbeek, J. T. 1966 Calculation of electrophoretic mobility of a spherical colloid particle. *Journal of Colloid and Interface Science* 22, 78-99.

CHAPITRE 3

Etude de la complexation de Eu(III) par des acides phénoliques, apport de la spectroscopie et de la modélisation moléculaire

1 INTRODUCTION

En raison de l'utilisation des lanthanides dans l'industrie (par exemple, pour les lasers solides, les aimants, dans l'industrie microélectronique...), et de leur présence dans les produits de fission de l'énergie nucléaire, ces éléments sont susceptibles d'être présents dans l'environnement. Eu(III) est également un analogue chimique non radioactif des actinides américium et curium au degré d'oxydation +3, ayant d'importantes toxicités chimique et radiologique. Dans les différents compartiments de l'environnement, ces éléments peuvent former des complexes avec les ligands organiques contenant des fonctions carboxyliques et/ou phénoliques; ces deux fonctions chimiques étant très répandue dans la nature; en particulier, dans les acides phénoliques, qui sont des précurseurs des parabènes et également des produits de dégradation de la lignine, et qui possèdent une fonction carboxylique et au moins une fonction phénolique.

La complexation de Eu(III) par les trois acides phénoliques choisis (HPhb, HProto et HGal) est étudiée par SLRT afin de déterminer les constantes de complexation pour EuPhb^{2+} , EuProto^{2+} et EuGal^{2+} . Une étude de modélisation moléculaire en DFT (Density Functional Theory, B3LYP) a également été réalisée sur les complexes analogues LaPhb^{2+} et LaGal^{2+} afin de donner un éclairage différent et de tenter d'expliquer les différences observées. En effet, La^{3+} a été utilisé en modélisation moléculaire à la place de Eu^{3+} car ces deux éléments sont analogues chimiquement et La^{3+} présente l'avantage de ne pas avoir d'électrons 4f.

2 COMPLEXATION OF EU(III) BY HYDROXYBENZOIC ACIDS: A SOLUTION, SPECTROSCOPIC, AND MOLECULAR MODELING STUDY

Pauline Moreau^a, Sonia Colette-Maatouk^a, Pierre Vitorge^b, Pierre Gareil^c,

Pascal E. Reiller^{a,}*

^a Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives, CE Saclay, CEA/DEN/DANS/DPC/SEARS, Laboratoire de développement Analytique, Nucléaire, Isotopique et Élémentaire, Bâtiment 391 PC 33, F-91191 Gif-sur-Yvette CEDEX, France.

^b Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives, CE Saclay, CEA/DEN/DANS/DPC/SECR, Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique, Bâtiment 391 PC 33, F-91191 Gif-sur-Yvette CEDEX, France. ^c Chimie Paris-Tech, Laboratory of Physicochemistry of Electrolytes, Colloids, and Analytical Sciences, UMR 7195, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005, Paris, France.

Submitted to : *Inorganic Chemistry*

KEYWORDS

Europium; lanthanum; hydroxybenzoic acids; TRLS; DFT calculation

ABSTRACT. Complexation of Eu(III) by parahydroxybenzoic acid (4-dihydroxybenzoic acid, HPhb), protocatechuic acid (3,4-dihydroxybenzoic acid, HProto), and gallic acid (3,4,5-trihydroxybenzoic acid, HGal) is studied by time-resolved luminescence spectroscopy (TRLS) at pH 5.5. 1:1 complexes involving the carboxylate group of the acids are postulated. The formation constants are measured for EuPhb^{2+} ($\log_{10}\beta_{\text{EuPhb}^{2+}}^{\circ} = 2.6 \pm 0.2$) and EuProto^{2+} ($\log_{10}\beta_{\text{EuProto}^{2+}}^{\circ} = 2.75 \pm 0.2$), while the experimental results are more scattered for EuGal^{2+} thus no exact value is given here. The $\beta_{\text{EuPhb}^{2+}}^{\circ}$ and $\beta_{\text{EuProto}^{2+}}^{\circ}$ values are of the same order of magnitude as otherwise published $\beta_{\text{EuL}^{2+}}^{\circ}$ values for complexes of Eu(III) with various mono carboxylates, except for EuGal^{2+} , the formation constant of which seems significantly higher and questionable. Even if the modification of luminescence spectra evidenced a change in symmetry during complexation, the luminescence decay time of EuPhb^{2+} ($\tau = 107 \pm 5 \mu\text{s}$) is of the same order of magnitude as that for $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ ($\tau = 110 \pm 3 \mu\text{s}$) suggesting that luminescence quenching process compensates the expected increase in decay time due to the dehydration associated with complexation. For EuProto^{2+} , the luminescence decay time is even shorter ($\tau = 20 \pm 5 \mu\text{s}$). From Stern Vollmer plots, complex quenching processes are evidenced that seem to be neither purely static nor purely dynamic. Computational studies using La^{3+} , as a chemical analogue of Eu^{3+} with no 4f electrons, have also been performed. DFT (B3LYP) calculations of LaPhb^{2+} and LaGal^{2+} in the gas phase evidenced two specific LaGal^{2+} molecular orbitals built with the $2p_x$ functions of all the C and O atoms, and including some $5d_{xz}$ contribution of La (the x-axis is perpendicular to the plane of the complex, and the z-axis is the axis of symmetry). This reflects specific donation to La as confirmed by NBO 5.9 that evidences stronger donation of the $\text{C}_{\text{carboxylate}} 2p_x$ atomic orbital (AO) to the La $5d_{xz}$ AO in LaPhb^{2+} . This is the main difference between LaPhb^{2+} and LaGal^{2+} , while the contribution of pseudo-core orbitals – the 5p hole – to the bonding is very similar among the studied ligands, as well as the calculated bond distances and atomic charges.

Introduction

The use of lanthanides (Ln), part of the rare earth elements (REEs) family, is increasing in modern industry, e.g., for solid lasers, permanent magnets, microelectronics etc. Their importance in the understanding of geochemical processes, their presence in the fission products from the nuclear industry and their analogy with some actinides (An) at their +3 oxidation state¹⁻⁴ also justify a better understanding of their environmental chemistry and particularly their behavior in waters, soils and sediments. For instance, under superficial conditions, REEs are used to trace matter and water transfer, and to understand weathering processes.

Lanthanides(III) form complexes with natural organic ligands containing carboxylate and phenolate groups.⁵⁻¹¹ The understanding of the binding processes with these chemical functions is relevant because they occur greatly in nature. These chemical functions are found in decomposition products of lignin, and afterwards in humic and fulvic acids. Among these compounds are the three hydroxybenzoic acids (Figure III-1): para-hydroxybenzoic acid (4-hydroxybenzoic acid, HPhb), protocatechuic acid (3,4-dihydroxybenzoic acid, HProto), and gallic acid (3,4,5-trihydroxybenzoic acid, HGal). They differ from one another in the series by adding an OH-group to the benzoic ring in meta position with respect to the carboxylate group.

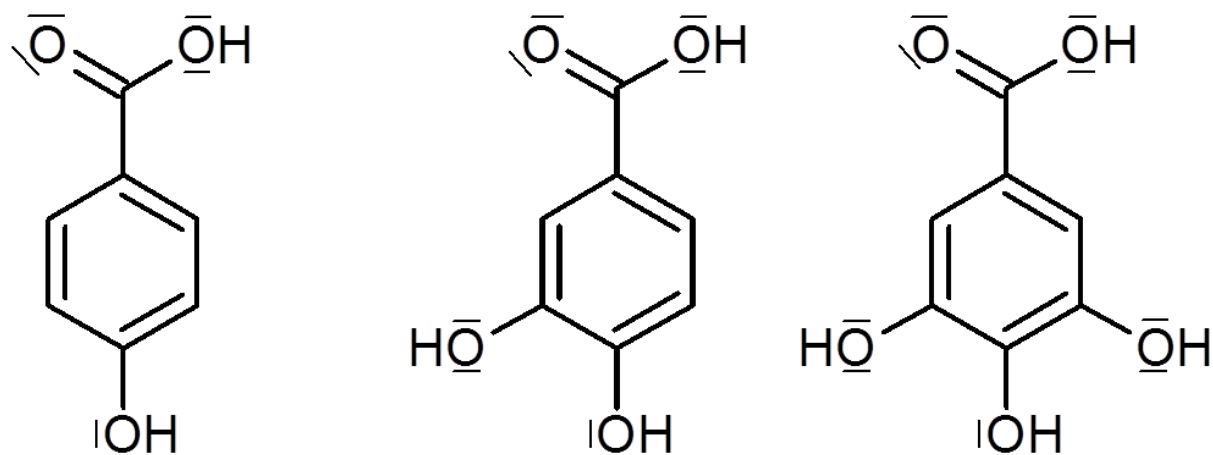


Figure III-1. HPhb, HProto, HGal (from left to right)

In the environment, HPhb and HProto, were identified in the humus of birch,¹² HGal was identified in wood, leaves and bark of eucalyptus, whereas HProto was identified in bark.¹³ The amounts of HGal and HProto are among the highest four concentrations of all phenolic compounds in mango's peel.¹⁴ Comparing complexation of these three acids with Eu(III) would permit to probe the role of OH-groups on the benzoic ring in the field of complexation

studies between organic molecules and REEs. Eu(III) is a good candidate for complexation studies as it is a non-radioactive analogue of Pu(III), Am(III) and Cm(III), and has suitable spectroscopic properties. To our knowledge, neither the complexation constants nor the stoichiometries of the complexes between Eu(III) and the ligands Proto⁻ and Gal⁻ have been determined yet. Only scarce complexation data are available for Ln(III)-HProto^{15, 16} or -HGal. However, the complexation characteristics of Eu(III) with other phenolic acids of similar structures were reported. For example, mono-dentate complexes were proposed for Eu(III)-benzoate complexes with 1:1 and 1:2 stoichiometries by titrations between pH 3 and pH 5.5 ($I = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$, 25°C).¹⁷ Numerous studies presented complexation of Eu(III) by salicylic acid (2-hydroxybenzoic acid) using potentiometry,¹¹ time-resolved luminescence spectroscopy (TRLS),^{5, 8, 18, 19} and quantum calculations.²⁰ A value of $\log_{10}\beta_1 = 2.0 \pm 0.1$, in $0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ at 20°C, pH 4 was proposed from TRLS and potentiometry measurements.^{8, 11}

TRLS has been extensively used as a sensitive and selective technique to study complexation of luminescent Ln(III), especially Eu(III), by a variety of ligands.^{2, 6, 21-24} The luminescence spectra and decay times are directly related to the properties of the complexes formed.^{25, 26} Studying the changes in the luminescence spectra of Eu(III) permits to determine complexation characteristics, e.g. complexation constant and degree of symmetry.^{5, 23} Complexation in aqueous solutions is usually associated with an increase of the decay time; as the luminescent cation is complexed, the water molecules in the first hydration sphere, which act as luminescence quenchers, are expelled. This can be used to determine the number of water molecules in the first hydration sphere with an empirical formula.²⁶⁻²⁸ High resolution steady state and TRLS studies under cryogenic conditions (4.7 K) evidenced that Eu(III) binds to HPhb through the carboxylic group at pH 5 and that the point symmetry groups is C_1 , C_2 or C_s .⁵

The f-block elements usually give hard cations that form stable complexes with hard donor atoms.²⁹ Complexation constant (β) values are usually similar along the Ln series with a slight increase of β_1 due to the Ln contraction.^{30, 31} La (first lanthanide of the series) and Eu are both stable in the +3 oxidation state, i.e. La^{3+} and Eu^{3+} . They differ by the filling of the 4f-shell for Eu^{3+} . The 4f-orbitals of Eu^{3+} do not easily participate to covalent bonding, consistently with the hard character of Eu^{3+} ,²⁹ whereas La^{3+} is a closed shell element without any valence electron, which simplifies quantum calculations, and their interpretations.

The aim of this study was to obtain the formation constants of EuPhb²⁺, -Proto²⁺, and -Gal²⁺ complexes. The complexation equilibria were probed by the changes in the Eu(III) TRL spectra. The decay times were also reported and discussed with respect to the possible quenching effects. In addition to this, computational studies were performed on analogous La(III)-hydroxybenzoic acid complexes to provide the physical properties, which are relevant to discuss bond strength (atomic charges, bonds lengths and harmonic vibrational frequencies in the complexes) and bond formation (molecular orbitals).

Experimental Section

Preparation of samples. All solutions were prepared using freshly purified water (18.2 MΩ/cm) delivered by a Thermo EASYPURE II (Saint Herblain, France). HPhb, HProto, HGal and NaCl were purchased from Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France). Stock solutions of the phenolic acids were obtained from their dissolution in 0.1 or 0.01 mol.L⁻¹ NaCl media. Europium stock solution (10⁻³ mol.L⁻¹) was obtained from the dissolution of 99.99 % Eu₂O₃ (Johnson Matthey, Roissy, France) in 3.5 × 10⁻³ mol.L⁻¹ HCl.

Complexation batch samples. Independent batch contact experiments between the acid and Eu(III) were conducted at room temperature (20°C ± 1° C). Ionic strength was fixed with NaCl to 0.1 mol.L⁻¹ for Eu(III)-HPhb and -HGal batches, and to 0.01 mol.L⁻¹ for Eu(III)-HProto batches. The concentration of Eu(III) was fixed at 10⁻⁵ mol.L⁻¹ and 10⁻⁶ mol.L⁻¹ for Eu(III)-HProto and -HGal batches, and 10⁻⁶ mol.L⁻¹ for Eu(III)-HPhb batches. The concentrations of acid varied from 0 to 4.8 × 10⁻² mol.L⁻¹ for Eu(III)-HPhb batches, from 0 to 9.2 × 10⁻² mol.L⁻¹ for Eu(III)-HProto batches, and from 0 to 10⁻² mol.L⁻¹ for Eu(III)-HGal batches. The pH was adjusted to 5.5 adding drops of freshly prepared 1 mol.L⁻¹ NaOH or HCl solutions. The pH values were measured using a combined glass electrode (Mettler-Toledo, Viroflay, France) connected to a Seven Easy S20 Mettler-Toledo pH meter. The electrode was calibrated using three commercial buffer solutions (pH 4.01, 7.01, 10.00, Mettler-Toledo). When the slope was less than 98%, the electrode or the buffers were replaced. After equilibration (24 h minimum), time-resolved luminescence spectra were acquired and corresponding initial luminescence and decay times were determined.

Time-Resolved Luminescence Spectroscopy (TRLS). The excitation laser beam was generated by a 355 nm tripled output of a continuum Nd:YAG laser (Continuum, Excel Technology, Villebon-sur-Yvette, France) coupled to an optical parametric oscillator system (Panther, Continuum, Santa Clara, CA). The time-resolved luminescence signal was collected

at 90° and focused onto a 1 mm slit Acton spectrometer equipped with a 600 lines/mm grating (Princeton, Evry, France). Emission spectra were recorded with a CCD camera at -15°C. For the time-resolved spectra acquisition, the luminescence signal was collected during a gate width (W) of 300 μs, at an initial delay (D) time of 10 μs after the excitation laser flash. For the decay time determination, the number of steps in delay times varied from sample to sample depending on the remaining luminescence after each delay. The acquisitions were stopped when the luminescence became inferior to the background noise. To increase the signal-to-noise ratio, 300 to 1000 accumulations were performed for each spectrum. It is also worthy to note that the independent batches solutions were analyzed in TRLS in a random order. All measurements were performed at room temperature (20°C). The excitation wavelength was set at $\lambda_{\text{exc}} = 394.8$ nm, i.e. in the $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ transition of Eu^{3+} . For each previously obtained spectrum, the background noise was subtracted. Then, the luminescence was divided by the laser energy during the acquisition and by the number of acquisitions (accumulations). In that manner, all the spectra were directly comparable.

After inner conversion from the 5L_6 excited state, the transitions from the 5D_0 excited state to the ground 7F_j manifold are responsible for the recorded luminescence.³² In the acquisition window, these transitions are the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition ($\lambda_{\text{max}} \approx 580$ nm) – forbidden for magnetic and electric reasons –, the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition ($\lambda_{\text{max}} \approx 592$ nm) – a magnetic dipole transition –, and the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition ($\lambda_{\text{max}} \approx 618$ nm) – described as a hypersensitive transition²⁵ as it is highly correlated to the chemical environment of Eu(III).

The luminescence decay is described by a first order kinetics, and for a purely integrative system like a CCD camera the luminescence signal of a species i is given by equation (1).

$$F_i = \int_D^{D+W} F_i^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) dt = F_i^0 \tau_i \exp\left(-\frac{D}{\tau_i}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{W}{\tau_i}\right)\right) \quad (1)$$

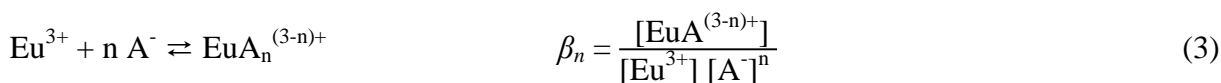
where F_i^0 and τ_i are the initial luminescence intensity and decay time of the species i , respectively.

For a sample containing several luminescent species, the total luminescence can be written as:

$$F = \sum_i \left\{ F_i^0 \tau_i \exp\left(-\frac{D}{\tau_i}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{W}{\tau_i}\right)\right) \right\} \quad (2)$$

The luminescence decays were fitted according to a non-linear procedure, and the standard deviations were evaluated using the Microsoft Excel Macro SolverAid.³³ The main drawback of this method is the difficulty to discriminate excited species that are showing very close decay profiles (combination of F° and τ values). Only both the determination of τ_i and the analysis of the spectra for various delays would permit to evidence multi-exponential decay as presented in equation (2).³⁴

Determination of complexation constants by TRLS studies. Let's first recall the equilibrium between Eu^{3+} and ligands A^- , and the corresponding global complex formation constant is expressed by the mass action law:



where β_n° stands for the complexation constant at zero ionic strength. Under our experimental conditions (between pH 5 and 6) the $[\text{EuCl}^{2+}]/[\text{Eu}^{3+}]$ ratio is of about 1/4 for $I = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ (calculated with data from Table III-1). Since the TRLS signal of Eu^{3+} and EuCl^{2+} are the same²⁸, we actually measured at the experimental ionic strength

$$\beta_{\text{app}} = \frac{[\text{EuA}_n^{(3-n)+}]}{[\text{Eu}]_{\text{tot}} [\text{A}^-]}$$

$$\text{where } [\text{Eu}]_{\text{tot}} = \alpha [\text{Eu}^{3+}]$$

The $\log_{10}\beta_n$ value is calculated with

$$\log_{10}\beta_n = \log_{10}\beta_{\text{app}} + \log_{10}\alpha \quad (4)$$

$$\alpha = \left(1 + \sum_{n \geq 1} \frac{\beta_{\text{H}^+,n}}{[\text{H}^+]^n} + \beta_{\text{Cl}^-,n} [\text{Cl}^-]^n \right) \quad (5)$$

and

$$\beta_{\text{Cl}^-,n} = \frac{[\text{EuCl}_n^{(3-n)+}]}{[\text{Eu}^{3+}] [\text{Cl}^-]^n}$$

The protonation constant K_a values of the three acids are recalled in **Table III-2**. The pH values are measured, and $[\text{A}^-]$ is calculated with:

$$[\text{A}^-] = \frac{[\text{A}]_{\text{tot}}}{1 + 10^{\text{pKa}-\text{pH}}}$$

Then $\log_{10}\beta^\circ$ is calculated with Davies equation which stands for $I < 0.3 \text{ mol.L}^{-1}$:

$$\log_{10}\beta_n^\circ = \log_{10}\beta_n - \Delta z^2 0.509 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2 I \right) \quad (6)$$

Table III-1. Stability constants for Eu(III) complexes and solids at 298K.³⁵

Reactions	$\log_{10}\beta^\circ$	
$\text{Eu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{EuOH}^{2+} + \text{H}^+$	-7.64	± 0.04
$\text{Eu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-15.1	± 0.2
$\text{Eu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-23.7	± 0.1
$\text{Eu}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{EuCO}_3^+$	8.1	± 0.2
$\text{Eu}^{3+} + 2 \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$	12.1	± 0.3
$\text{Eu}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{EuCl}^{2+}$	1.1	± 0.2
$\text{Eu}^{3+} + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{EuCl}_2^+$	1.5	± 0.5
	$\log_{10} K_s^\circ$	
$\text{Eu}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Eu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	17.6	± 0.6
$\text{EuOHCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Eu}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-21.7	± 0.1
$\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Eu}^{3+} + 3 \text{CO}_3^{2-}$	-35	± 0.3

The formation of inner sphere complex of Eu^{3+} induces a change in the luminescence spectrum. Commonly, an increase of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition is observed. The peak area ratio between the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ and the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition, frequently referred as the ‘asymmetry ratio’ but hereafter noted ‘signal ratio’ – is often used to estimate β_{app} by considering that the intensity of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition is not modified upon complexation,^{6, 21} which is not always verified.^{22, 23} For this reason, in the present study the approach adopted was that adapted from Vercouter³⁶, where no hypothesis on the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition is made.

For a chosen wavelength (λ), the total luminescence I_λ , is the sum of the contributions of all the species, i.e. free Eu^{3+} , the molar luminescence intensity of which is noted ${}^{\circ}\text{Eu}I_\lambda$, and the complexes of Eu(III), the molar luminescence intensities of which are noted ${}^{\text{nA}}I_\lambda$, ${}^{\text{nCl}}I_\lambda$ and ${}^{\text{nOH}}I_\lambda$ as follows:

$$I_{\lambda} = {}^{\circ}\text{Eu}I_{\lambda} [\text{Eu}^{3+}] + \sum_n {}^n\text{A}I_{\lambda} [\text{EuA}_n^{(3-n)+}] + \sum_n {}^n\text{Cl}I_{\lambda} [\text{EuCl}_n^{(3-n)+}] + \sum_n {}^n\text{OH}I_{\lambda} [\text{EuOH}_n^{(3-n)+}] \quad (7)$$

Since at pH 5.5, $\text{Eu}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$ can be neglected: (i) the speciation calculation predicts less than 0.01 % of Eu(III) under the form of EuOH^{2+} complex; and (ii) the luminescence signal of Eu(III) is not significantly different from the one observed at lower pH. Rearranging the luminescence term gives the following relationship:

$${}^{\circ}I_{\lambda} \approx {}^{\circ}\text{Eu}I_{\lambda} [\text{Eu}^{3+}]_{\text{nc}} + \sum_n {}^n\text{A}I_{\lambda} [\text{EuA}_n^{(3-n)+}] \quad (8)$$

where $[\text{Eu}^{3+}]_{\text{nc}}$ refers to Eu(III) non-complexed with phenolic acid

$$[\text{Eu}^{3+}]_{\text{nc}} = [\text{Eu}^{3+}] + \sum_n [\text{EuCl}_n^{(3-n)+}]$$

meaning that the contributions of the hydroxide species are neglected, and that the chloride complexes have the same spectra as hydrated Eu^{3+} ,²⁸ thus corresponding to outer-sphere complexes.

The signal ratio for two wavelengths is:

$$\frac{I_{\lambda_1}}{I_{\lambda_2}} = \frac{{}^{\circ}I_{\lambda_1} [\text{Eu}^{3+}]_{\text{nc}} + \sum_n {}^nI_{\lambda_1} [\text{EuA}_n^{(3-n)+}]}{{}^{\circ}I_{\lambda_2} [\text{Eu}^{3+}]_{\text{nc}} + \sum_n {}^nI_{\lambda_2} [\text{EuA}_n^{(3-n)+}]} \quad (9)$$

In the present study, the luminescence intensities of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ transition and of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition (peak areas from 585 to 600 nm and from 610 to 625 nm, respectively) were used to determine the initial luminescence intensities using equation (1) for the two transitions, hereafter noted ${}^7\text{F}_1$ and ${}^7\text{F}_2$, respectively. Typically, for a 1:1 complex (EuA^{2+}), the TRLS signal ratio ${}^7\text{F}_2/{}^7\text{F}_1$ is given by equation (10):

$$\frac{{}^7\text{F}_2}{{}^7\text{F}_1} = \frac{{}^7\text{F}_{2,0} [\text{Eu}^{3+}] + {}^7\text{F}_{2,1} [\text{EuA}^{2+}]}{{}^7\text{F}_{1,0} [\text{Eu}^{3+}] + {}^7\text{F}_{1,1} [\text{EuA}^{2+}]} \quad (10)$$

where ${}^7\text{F}_{2,0}$ and ${}^7\text{F}_{1,0}$ are the initial luminescence intensities of the two transitions when no ligand is added, respectively, and ${}^7\text{F}_{2,1}$ and ${}^7\text{F}_{1,1}$ the initial luminescence intensities when complexation is completed, respectively.

It is worthy to note that as (i) every experiment is a single batch, (ii) these analyses were done randomly, and (iii) the signal is normalized to the laser energy, no dilution was made and the modification of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ reflects actual modification due to complexation.

Furthermore, ${}^7F_2/{}^7F_1$ experimental signal depends on both spectroscopic (${}^7F_{i,j}$) and complexation (β_{app}) properties of Eu(III) during complexation as illustrated by the following rearrangement of Equation (10) to:

$$\frac{[EuA^{2+}]}{[Eu^{3+}]_{nc}} = \frac{{}^7F_{2,0} - \frac{{}^7F_2}{{}^7F_1} {}^7F_{1,0}}{{}^7F_1 {}^7F_{1,1} - {}^7F_{2,1}} \quad (11)$$

The $[EuA^{2+}]/[Eu^{3+}]_{nc}$ experimental concentration ratio can be calculated from the ${}^7F_2/{}^7F_1$ experimental signal ratio, and from the ${}^7F_{i,j}$ ($i=1$ or 2 , $j=0$ or 1) molar intensities measured at the beginning (${}^7F_{i,0}$) and the end (${}^7F_{i,1}$) of the titration. For this, the experimental $[EuA^{2+}]/[Eu^{3+}]_{nc}$ concentration ratio is reported into the law of mass action (3) yielding equation (12),

$$\log_{10} \frac{[EuA^{2+}]}{[Eu^{3+}]_{nc}} = \log_{10} \beta_{app} + n \log_{10} [A^-] \quad (12)$$

which classically allows checking the stoichiometry (n) by linear regression in a log-log plot, the intercept being the complexation constant ($\log_{10} \beta_{app}$).

Molecular modeling. Ground state density functional theory (DFT) calculations were performed using the Gaussian03 suite of programs,³⁷ followed by natural population analysis (NPA) with the NBO 5.9 program.³⁸ Bond vibration frequencies were analyzed using the MOLDEN program.³⁹ Molecular orbitals (MOs) generated and used by Gaussian for the DFT calculations were drawn using the VMD program⁴⁰ from cub files generated by Gaussian03. All calculations were made in the gaseous phase without any water solvent molecules. We used the Stuttgart's small core relativistic effective core potentials ECP28MWB with 28 core electrons for lanthanum (La), and the associated ECP28MWB_SEG basis⁴¹⁻⁴³ where we suppressed the g functions. Geometry was optimized in constrained C_{2v} symmetry for Phb^- and Gal^- . This means that the C–O–H groups were forced to stay linear in order to simplify qualitative interpretation of the MOs. We checked that the vibrations corresponding to the C–OH bending were the only imaginary frequencies.

Results and Discussion

Complexation constants. The changes of the time-resolved luminescence (TRL) spectra of Eu(III) with increasing acid concentration are given in Figure III-2. For the sake of comparison, the intensities of the spectra in Figure III-2 were normalized to the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$

transition maximum (592 nm) (the average value of five points around the maximum was taken).

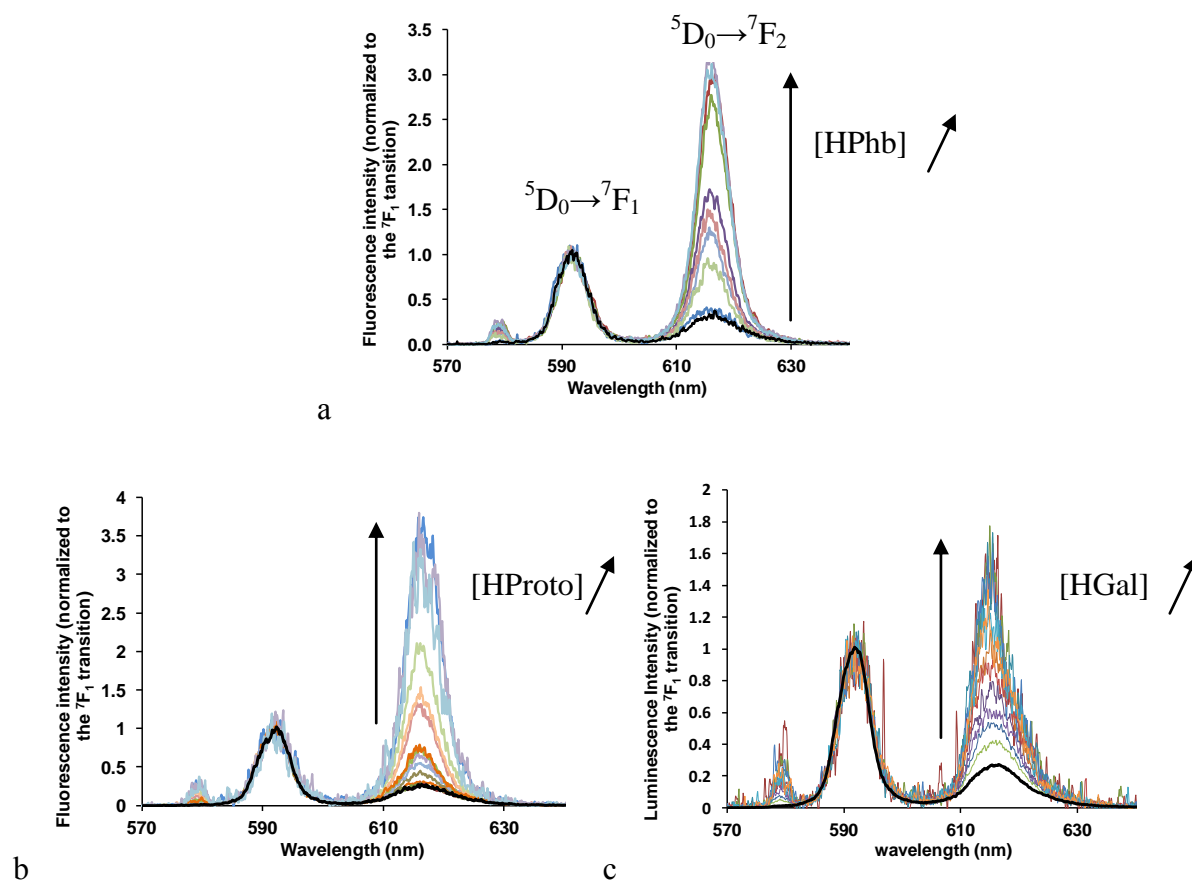


Figure III-2. Normalized TRL spectra (see text for details) of Eu(III) complexed by Phb⁻ (a, [Eu(III)] = 10⁻⁶ mol.L⁻¹, *I* = 0.1 mol.L⁻¹ NaCl, pH 5.5, [HPhb]_{tot} from 0 to 5 × 10⁻² mol.L⁻¹), Proto⁻ (b, [Eu(III)] = 10⁻⁵ mol.L⁻¹, *I* = 0.01 mol.L⁻¹ NaCl, pH 5.5, [HProto]_{tot} from 0 to 9.2 × 10⁻² mol.L⁻¹) and Gal⁻ (c, [Eu(III)] = 10⁻⁵ mol.L⁻¹, *I* = 0.1 mol.L⁻¹ NaCl, pH 5.5, [HGal]_{tot} from 0 to 10⁻² mol.L⁻¹). The thick black lines represent free Eu³⁺.

For the three ligands, the ⁵D₀→⁷F₀ transition, which is forbidden for free Eu³⁺, appears upon adding the ligands; this evidences that the chemical environment of Eu(III) losses its centro-symmetry upon complexation.³² The intensity of the ⁵D₀→⁷F₂ hypersensitive transition (618 nm) increases sharply by adding the ligands. The formation of EuA_i⁽³⁻ⁱ⁾⁺ is considered to be fully completed as both TRL spectra and decay time are no longer modified after further addition of acid. In that respect, the solubility of HPhb is not enough to reach the titration end-point. Consequently, the end point was determined by fitting experimental data with equation (10) for a 1:1 complex (see Figure III-S1, in Supporting Information, SI).

The initial luminescence of 7F_1 and 7F_2 were determined in each sample using equation (1). Plot of equation (12) is presented in Figure III-3. For the three acids parallel straight line regressions with slopes close to 1 (i.e. $1.0_2 \pm 0.1$ for HPhb, $0.9_9 \pm 0.1$ for HProto, and $1.0_8 \pm 0.2$ for HGal) were obtained. This evidences that only the 1:1 complexes are formed under these conditions. The intercepts give $\log_{10}\beta_{1,app}$ values that are summarized in Table III-2, together with otherwise published data for similar complexes.^{6, 8, 10, 11, 17} Ionic strength correction of the complexation constant was applied using equation (6).

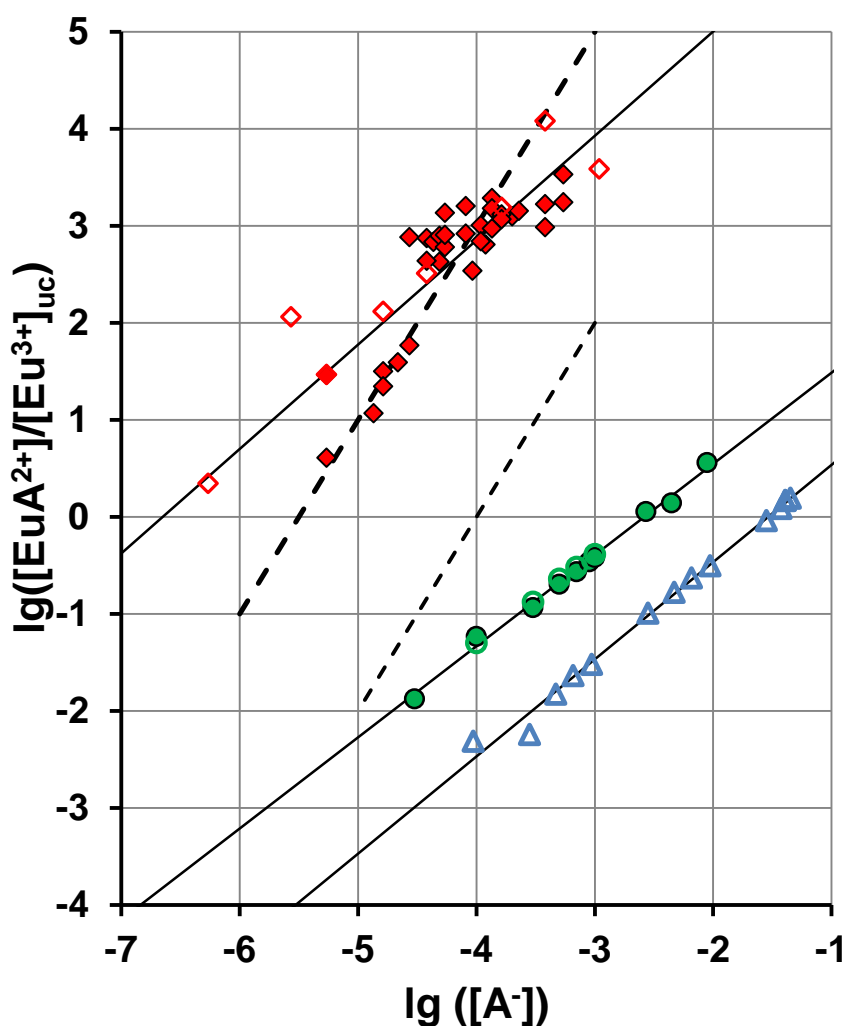


Figure III-3. Determination of Eu(III) complex stoichiometries and formation constants from TRLS results using equation (12), at pH 5.5, $[Eu(III)] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (empty symbols), and $[Eu(III)] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (full symbol), for $EuPhb^{2+}$ (blue triangles, $I = 0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$), $EuProto^{2+}$ (green circles, $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$) and $EuGal^{2+}$ (red diamonds, $I = 0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$). As a comparison, the model line for a 1:2 stoichiometry is plotted in black dashed lines.

Table III-2. First pK_a values of the organic acids and formation constants for their 1:1 complex with Eu(III).

Acid	pK_a° (I=0)	Ref	$\log_{10}\beta_1$	$\log_{10}\beta^\circ_1$	I (mol.L ⁻¹)	T (K)	Technique	Ref
HPhb	4.60 (± 0.04)	a	1.5 (± 0.2)	2.6 (± 0.2)	0.1	293	TRLS	d
HProto	4.60 (± 0.04)	a	2.4 (± 0.2)	2.75 (± 0.2)	0.01	293	TRLS	d
HGal	4.46 (± 0.04)	a	n. p.		0.1	293	TRLS	d
Acetic acid	4.76 (± 0.002)	b		2.8 (± 0.3)	0.1	298 or 293	multi	e
Benzoic acid	4.20 (± 0.003)	b		2.5 (± 0.2)		298	TRLS	f
Salicylic acid	2.97 (± 0.00)	b		2.7 (± 0.05) 2.8 (± 0.2)		293	pot/cal TRLS	g h
Phenylacetic acid	4.00 (± 0.03)	c		2.9 (± 0.3) 2.1 (± 0.02)		N. M. 298	TRLS pot/cal	i c

TRLS/pot/cal, determination using TRLS, potentiometry and calorimetry respectively; multi, compilation of several references. ^a Erdemgil *et al.*⁴⁴; ^b Smith & Martell⁴⁵; ^c Hasegawa *et al.*¹⁰; ^d this work; ^e compilation of data^{6, 46-50} using the SIT equation⁵¹ (for calculation details, see Table III-S5 and Figure III-S3 of SI); ^f recalculated at 0 ionic strength using Davies equation from Wang *et al.*¹⁷; ^g recalculated at 0 ionic strength using Davies equation from Hasegawa *et al.*¹¹; ^h recalculated at 0 ionic strength using Davies equation from Aoyagi *et al.*⁸; ⁱ recalculated at 0 ionic strength using Davies equation from Plancque *et al.*⁶; n.p., not proposed, $\log_{10}\beta_1=5.3$ has been determined here but it is not proposed for reasons detailed in the text; n.m., not mentioned by the authors

In the HGal case, the spectra are noisier and the experimental data are more scattered than for the other two acids. Figure III-4 shows that the peak corresponding to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition (616 nm) is distorted for EuGal^{2+} , as compared with EuPhb^{2+} . Note that the curve corresponding to EuProto^{2+} is not presented here but has exactly the same shape as EuPhb^{2+} . These effects may have two origins. First, they may be due to degradation of the HGal molecule, as it was shown that it can be oxidized in the presence of dissolved oxygen⁵² or under UV radiation.⁵³ Nevertheless, the photo-oxidation of HGal should not be promoted as the oxidation obtained with solar radiation was shown almost insignificant.⁵³ During our experiments the samples were kept in the dark between TRLS analyses. The auto-oxidation of

HGal is known to be easily distinguishable, since the solution becomes irreversibly dark brown colored.⁵⁴ This was not observed during this work and the pH adjustments were carefully controlled to stay below pH 6. It has been checked that the UV spectrum of HGal was not modified after 90 min laser excitation, which corresponds to the duration of a Eu(III) luminescence decay time determination. Hence, it may be assumed that only a very small amount of acid is oxidized under the influence of laser excitation inducing a slight change in the signal ratio of Eu(III). The possibility of Eu(III) complexation by a degradation product of HGal was raised, this can be the case if this product is a stronger ligand. Some complexation experiments of Eu(III) by Gal⁻ were conducted with two Eu(III) concentrations (10^{-6} and 10^{-5} mol.L⁻¹), but the dispersion remained similar (open and full diamonds in Figure III-3) for both concentrations. Furthermore, no systematic deviation in the determination of the complexation constant was observed as a function of [Gal⁻], while [HGal]_{tot}/[Eu(III)]_{tot} varied from 500 to 1.6×10^5 . This indicates that degradation products of HGal, if any, should have negligible influence on the measurement of complexation constant, since the influence of potential degradation products is expected to be more important with increasing the [HGal]_{tot}/[Eu(III)]_{tot} ratio.

Another hypothesis is a subtle difference in the complex symmetries or energy levels as already evidenced in the case of humic and fulvic acids from different origins^{55, 56} Further evidence should require an analysis of spectra obtained with a higher resolution, which was out of the scope of this study.

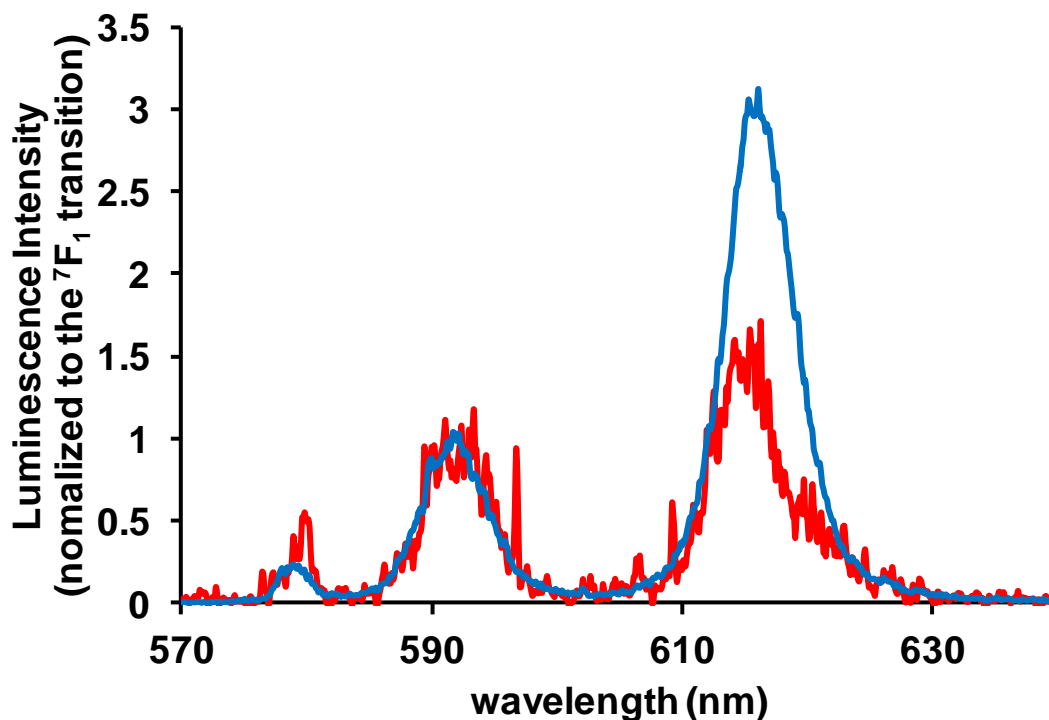


Figure III-4. Normalized TRL spectra of EuPhb^{2+} (blue curve, $[\text{HPhb}]_{\text{tot}} = 4.8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) and EuGal^{2+} (red curve, $[\text{HGal}]_{\text{tot}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), other conditions, see Figure III-2

The determined complexation constant values (Table III-2) for EuPhb^{2+} and EuProto^{2+} ($\log_{10}\beta^\circ = 2.6 \pm 0.2$, and $\log_{10}\beta^\circ = 2.75 \pm 0.2$, respectively) are within the order of magnitude of the ones for acetic acid (see Table III-2), benzoic acid,¹⁷ phenylacetic acid,^{6, 10} and salicylic acid.^{8, 11} This evidences that the aromatic ring, even substituted by two polar moieties, has a rather limited impact on the complexation constant value, or that several effects of the different moieties compensate for each other. In addition, these results are showing that $\log_{10}\beta^\circ$ seems to increase upon increasing the number of distal OH-groups on the aromatic ring, especially as three OH-groups on the aromatic ring are present. The obtained value for EuGal^{2+} ($\log_{10}\beta^\circ = 8.2 \pm 0.8$) is somehow debatable, as the dispersion of our experimental data is higher than that for the other two acids, while we did not find the origin (*vide ante*).

Linear correlations between $\log_{10}\beta^\circ_1$ and $\text{p}K_a$ was proposed in the literature for several aminopolycarboxylates⁵⁷ or complexation of various Ln^{3+} and An^{3+} by potentially bidentate small ligands with O donor atoms, as typically SO_4^{2-} or CO_3^{2-} (Figure III-5).⁵⁸ Data from Table III-2 are also reported in Figure III-5. It appears that the data points corresponding to complexation data between Eu(III) and organic acids from literature are approximately on a line parallel to the one proposed for SO_4^{2-} and CO_3^{2-} .⁵⁸ Interestingly, EuPhb^{2+} and EuProto^{2+}

fall into this group whereas salicylic acid is slightly above the trend. The value obtained for EuGal^{2+} is highly out above this correlation; anyhow its experimental determination using TRLS is questionable.

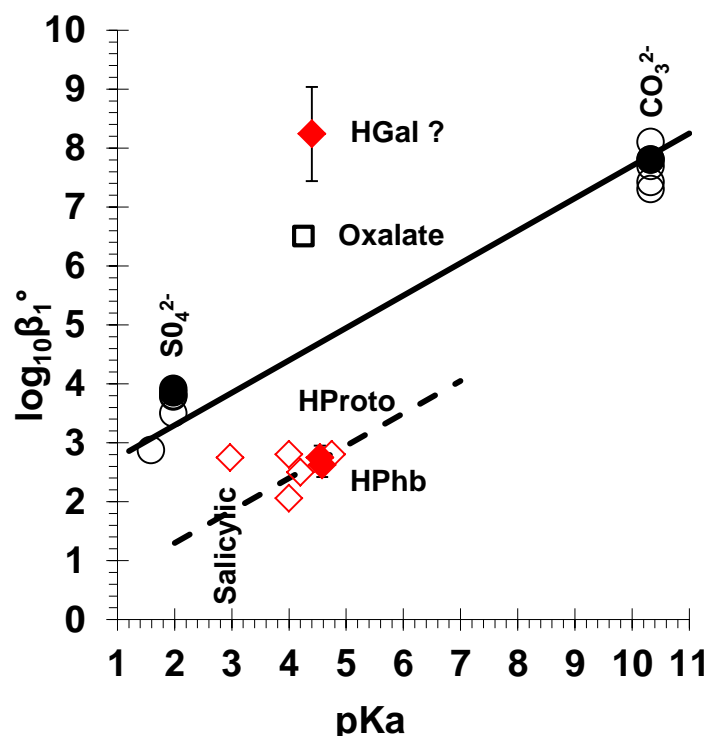


Figure III-5. $\log_{10}\beta_1^\circ$ as a function of pK_a for complexation of Am^{3+} (black full circles) or Ln^{3+} (black empty circles) by SO_4^{2-} and CO_3^{2-} ,⁵⁸ and of Eu(III) by organic acids (full red diamonds: this study, open red diamonds: literature data, see Table III-2). Plain line represents linear correlation between $\log_{10}\beta_1^\circ$ and pK_a ⁵⁸ and dash line is a parallel line aimed at guiding the eyes. The data from AmOxalate^+ from Hummel *et al.*⁵⁹ is given for comparison.

As a finale, our experimental results suggest that the EuGal^{2+} complex is more stable than EuPhb^{2+} and EuProto^{2+} even if the scatter of the data is too high to ascertain a numerical value for EuGal^{2+} complexation constant. Usually, to explain the difference in ligands reactivity the net electron flow is inferred from inductive or mesomeric effects. In the present case, it would not be possible to explain a change in complexation constant value, even qualitatively using electron delocalization between the $\text{O}_{\text{carboxylate}}$ and the two meta OH-groups, as they are not conjugated (see Figure III-1); only the para OH-group is (see Figure III-6). Moreover, OH-group is an inductive attractor and the inductive effect is usually considered to be limited to 3 bonds. This effect should slightly decrease the electron density on $\text{O}_{\text{carboxylate}}$, which does not specially explain the experimental results.

In order to get an insight into the influence of the number of OH-groups on the aromatic ring, LaPhb²⁺ and LaGal²⁺ were compared by means of quantum calculations. In the above reasoning, we only considered 1:1 stoichiometry. Similarly, quantum calculations were restricted to one La³⁺ with one carboxylate group.

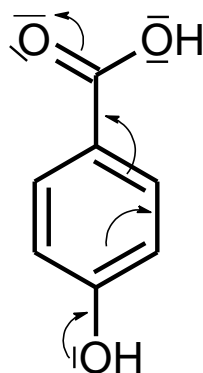


Figure III-6. Electron delocalization between the para OH-group and the O_{carboxylate}.

DFT study. La³⁺ was taken as a model of the f-block trications, since these cations are known to be chemically analogues in condensed phase.⁶⁰ La³⁺ has no valence electron which simplified quantum calculations, and their interpretations. Carboxylate ligands are bidentate in aqueous solutions.⁶⁰ As expected, we also found this coordination geometry in the gas phase. Calculated properties for the optimized geometries of the complexes (atomic charges, bond distances and bond vibration frequencies) are summarized in Tables S1 to S4 of SI. The La-O bond distances in LaPhb²⁺ (2.16 Å) and LaGal²⁺ (2.14 Å) in the gas phase are shorter than in solids (2.5 - 2.7 Å).⁶⁰ Such elongations are usually attributed to ligand-ligand repulsion in solid phase, which is also expected in aqueous solution (water-ligand repulsion). Shorter La-O distances facilitate charge transfer and reflect stronger interactions. NBO natural population analysis (NPA) does not find any La-O covalent bond, but the interaction between the carboxylate group and La(III) is not purely electrostatic, since some charge transfer are found from the O_{carboxylate} atoms to La: the natural charge on La (+2.4, see Table III-S3 of SI) is less positive than +3.

The La-O_{carboxylate} frequency of the antisymmetric stretching increases from LaPhb²⁺ (440 cm⁻¹) to LaGal²⁺ (482 cm⁻¹), reflecting stronger bonding in LaGal²⁺ (Table III-S3 of SI). Surprisingly, no difference in La-O bond lengths was found between LaPhb²⁺ and LaGal²⁺ and the NBO charges on La and on O_{carboxylate} (Table III-S3 of SI) are also very close, despite the fact that NBO evidenced non-negligible charge transfer (see above). NBO did not return the La-O interaction as a covalent bonding; however, non-negligible donation energies were

calculated (output “Second Order Perturbation Analysis”) from $O_{\text{carboxylate}}$ and $C_{\text{carboxylate}}$ to La natural orbitals (Table III-S4 of SI): a threshold of 0.025 eV, below which donations were neglected, was used. Four types of such donations were calculated (in the 0.35 to 1.54 eV range) in LaPhb^{2+} from lone pair natural orbitals of the $O_{\text{carboxylate}}$ atoms, whereas a non-negligible (0.29 eV) donation of a fifth type is calculated in LaGal^{2+} (Table III-S4 of SI). This latter donation is from $C_{\text{carboxylate}}$ to La. This Gal^- specific donation is from the $2p_x$ natural orbitals of $C_{\text{carboxylate}}$ to essentially the $5d_{xz}$ one of La, where the x-axis is orthogonal to the plane of the molecule, and the z-axis is its axis of symmetry (Figure III-7). This corresponds to a π interaction in LaGal^{2+} , which does not exist in LaPhb^{2+} . Furthermore, the specific donation of Gal^- is reflected in the population of natural atomic orbitals (NAO). The main difference between the two complexes is for the $5d_{xz}$ with an occupancy by 14.5% higher in LaGal^{2+} as compared with LaPhb^{2+} (Table III-S4 of SI).

To confirm NBO interpretation, we examined the molecular orbitals (25 MOs for LaPhb^{2+} and 35 MOs for LaGal^{2+}) originally used by Gaussian for the calculation of the electronic structure: two of them indeed used non negligible contributions of the $5d_{xz}$ La function together with the p_x $O_{\text{carboxylate}}$ ones for the same MO: namely, the HOMO and, to a lesser extent, the HOMO-5 (Figure III-7). These MOs are specific of LaGal^{2+} since they include non-negligible contributions from the p_x functions of the O_{distal} hydroxide groups (the 2 OH-groups that are added to HPhb to obtain HGal). Note that these MOs, the HOMO and the HOMO-5, participate in the delocalization on the aromatic ring.

As a conclusion of the quantum calculations, the frequency of the anti-symmetric $\text{La-O}_{\text{carboxylate}}$ stretching vibration is increased in LaGal^{2+} as compared with LaPhb^{2+} . The donations in the two complexes are slightly different: the specific Gal^- donation is reflected in the LaGal^{2+} HOMO, which is built with a non-negligible participation of the d_{xz} function on La, the p_x functions on $C_{\text{carboxylate}}$ and $O_{\text{carboxylate}}$ and especially the p_x functions on the Gal^- specific O_{distal} atoms. In line with our experimental measurements, such explanation does not predict any change in the pK_a values; π delocalization does not exist in the protonated ligand obtained by replacing the La^{3+} cation of the complex by H^+ , since H^+ cannot give π bonding.

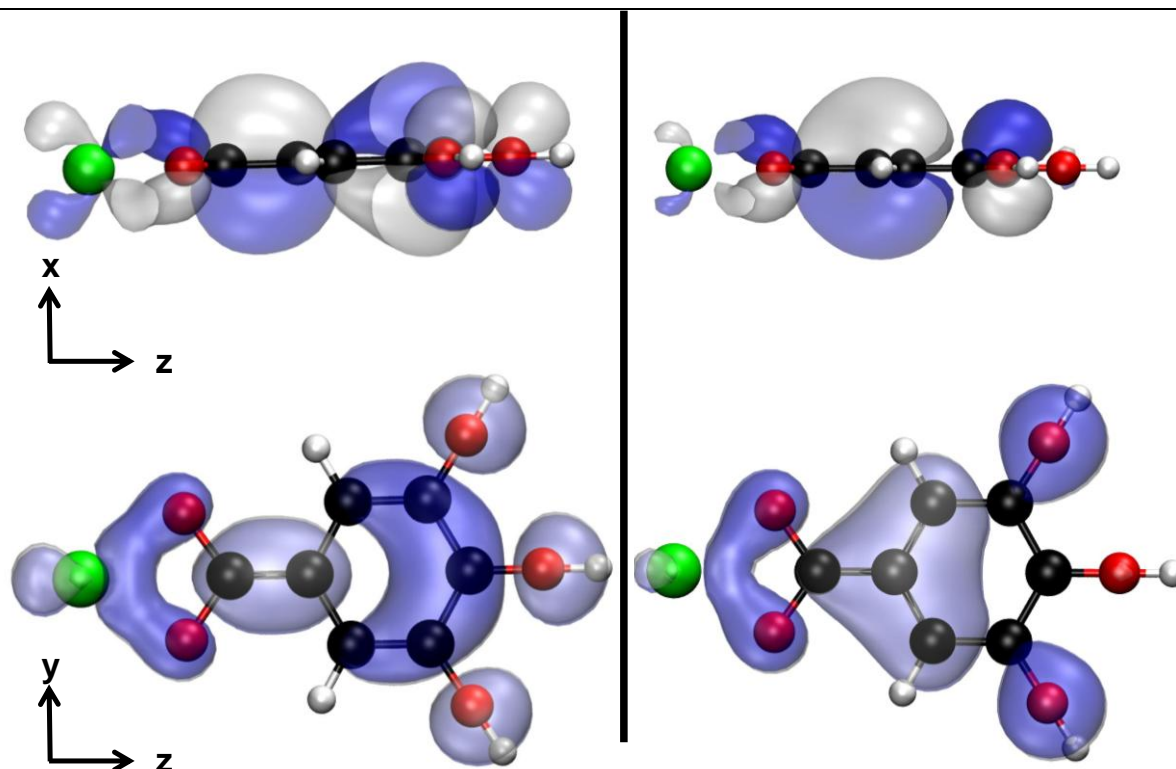


Figure III-7. HOMO (left hand side) and HOMO-5 (right hand side) of LaGal^{2+} .

Study of energy transfer. As for other inorganic ligands,^{26, 27} most of Eu(III) complexes with carboxylates are showing an increase in the decay time as water molecules are expelled from the first hydration sphere.^{6, 9, 17, 19, 26, 61, 62} Concerning aromatic acids the situation is less clear. While the luminescence decay time of Eu(III)-benzoate complex is higher than the one of $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$,¹⁷ it has been reported that the decay times of Eu(III)-phenylacetate⁶ and -salicylate^{18, 19} complexes are lower, i.e. 50 and 90 μs , respectively, than the one of $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$.

For EuPhb^{2+} , the intensities of both $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transitions are increased with increasing $[\text{HPhb}]$, as shown in Figure III-8. This means that Phb^- acts as an antenna for Eu(III) excitation. As for benzoate and phthalate,⁶³ Phb^- absorbs part of the laser emission and transfers energy to the Eu(III)^* excited state. The variation of the Eu(III) luminescence decay as a function of Phb^- concentration is given in Figure III-9.

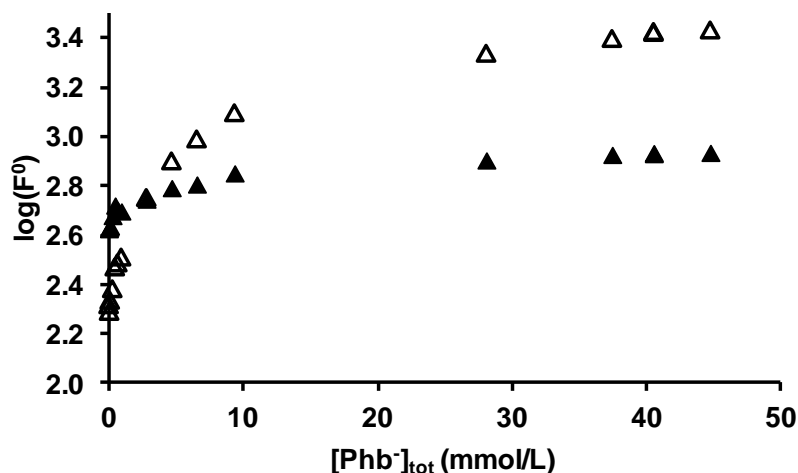


Figure III-8. Initial luminescence intensity of Eu(III) for the 2 transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (plain triangles) and $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (open triangles) as a function of Phb⁻ concentration: [Eu(III)] = 10^{-6} mol.L⁻¹, I = 0.1 mol.L⁻¹ NaCl, pH 5.5, [HPhb]_{tot} from 0 to 5×10^{-2} mol.L⁻¹.

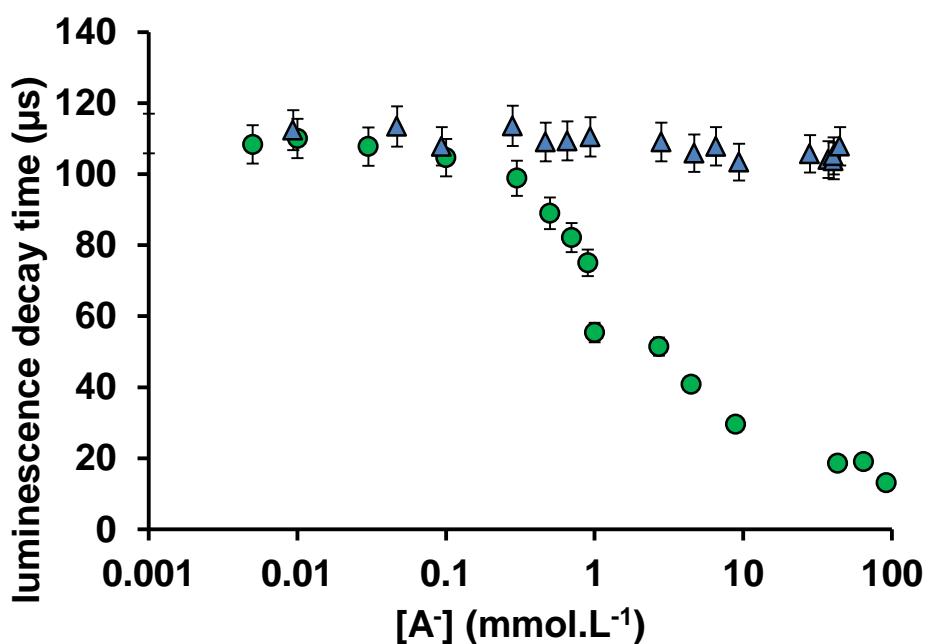


Figure III-9. Decay time of Eu(III) at pH 5.5 as a function of ligand concentration: Phb⁻ (blue triangles, [Eu(III)] = 10^{-6} mol.L⁻¹, I = 0.1 mol.L⁻¹ NaCl, [HPhb]_{tot} from 0 to 5×10^{-2} mol.L⁻¹) and Proto⁻ (green circles, [Eu(III)] = 10^{-5} mol.L⁻¹, I = 0.01 mol.L⁻¹ NaCl, [HProto]_{tot} from 0 to 9.2×10^{-2} mol.L⁻¹).

For all samples, the decay times obtained are mono-exponential, which means that the two excited states are showing too close luminescence decays (combination of $F^{0,i}$ and τ_i) to be distinguished by our fitting procedure using equation (2).³⁴ As an example, for a sample in

which half of the initial Eu(III) is complexed, i.e. $[\text{Eu(III)}]:[\text{HPhb}]_{\text{tot}} = 1:30,000$ (Figure III-10a), the luminescence spectrum is clearly different from $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ and the decay of luminescence is mono-exponential (Figure III-10b). The possible use of parallel factor analysis (PARAFAC) could be envisaged,³⁴ but this multilinear analysis requires controls, e.g. prefilter effect, with dilution experiments in luminescence studies⁶⁴ that would be difficult to handle during complexation experiments; particularly without previously knowing $\log_{10}\beta^\circ$.

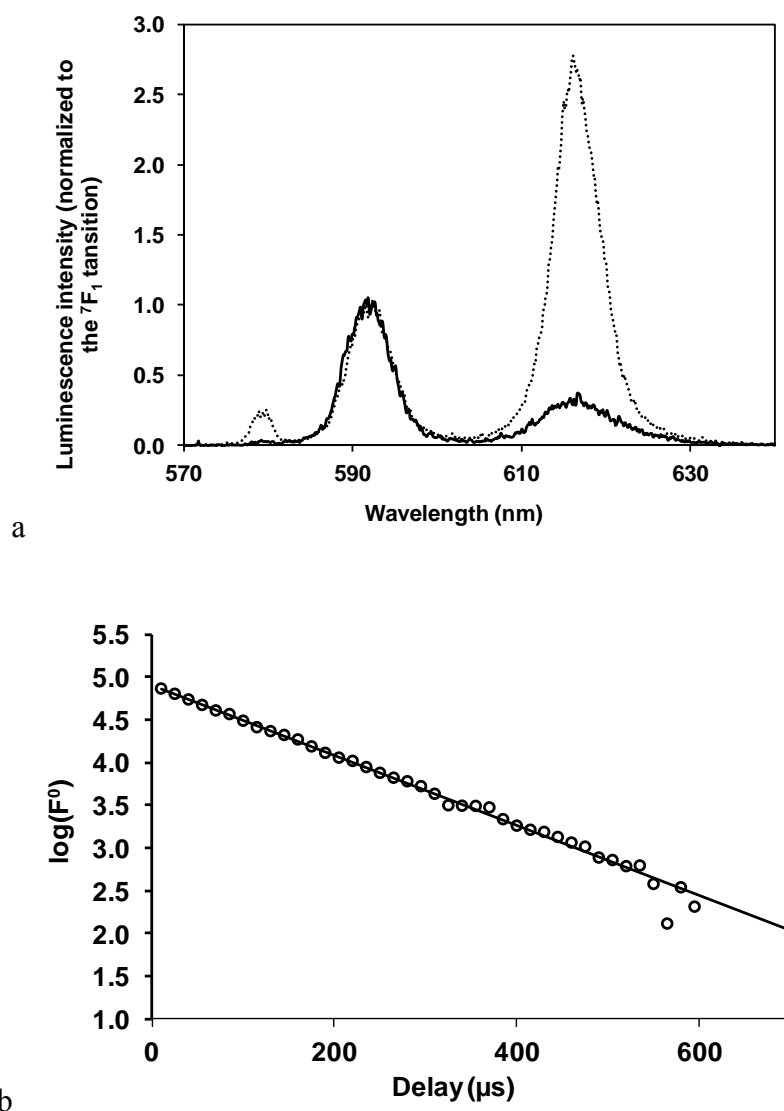


Figure III-10. Fluorescence spectrum of Eu^{3+} (plain line), and EuPhb^{2+} (dotted line) at $D = 10 \mu\text{s}$ (a), and decay time determination of EuPhb^{2+} using a mono-exponential fitting curve (b) using $W = 300 \mu\text{s}$: $[\text{Eu(III)}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HPhb}]_{\text{tot}} = 3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 5.5, $I = 0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$.

For samples containing Eu(III) and Phb^- , τ of the different species, i.e. free and complexed Eu(III), are very close and cannot be distinguished even when major part of Eu(III) is complexed. This has already been observed for Am(III) complexed with small organic

acids.⁶⁵ Furthermore, for all samples containing HPhb, the decay times are comparable with the one of $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$, being $\tau_0 = 110\mu\text{s} \pm 5\mu\text{s}$; a slight decreasing tendency could eventually be inferred. This is uncommon for a ligand that gives rise to an antenna effect, as it usually leads to an increase in decay time^{26, 27, 66}. As we have seen that the symmetry of the complex is changed during complexation, this highlights competitive de-excitation pathways. First, as Eu(III) is complexed, water molecules are expelled from the first hydration sphere and radiative de-excitation should be favored, leading to an unexpected increase of the decay time. But simultaneously, Phb^- induces a quenching of Eu(III) luminescence. Thus a non-radiative de-excitation pathway is operating in EuPhb^{2+} and, as almost no variation of the decay time is observed between Eu^{3+} and EuPhb^{2+} , these processes seem to exactly compensate for one another. These results are consistent with those obtained by Hilder et al.⁶⁷ who showed that HPhb is a quencher of Eu(III) luminescence. Indeed, in solid state with HPhb, no Eu(III) luminescence was observed in $\text{Eu}(\text{HPhb})_3(\text{H}_2\text{O})$.

Assuming linear dependence between the number of water molecules in the first hydration sphere and $1/\tau$ ²⁸

$$n_{\text{H}_2\text{O}} (\pm 0.5) = \frac{1.05}{\tau_{\text{H}_2\text{O}}} - 0.44 \quad (13)$$

it could be inferred that no water molecule should be expelled from the first coordination sphere of Eu(III) upon addition of HPhb (up to a ratio $[\text{HPhb}]_{\text{tot}}:[\text{Eu(III)}]$ reaching 100,000:1) and EuPhb^{2+} would be an outer-sphere complex, which is very unlikely in view of the ${}^7\text{F}_2/{}^7\text{F}_1$ signal ratio and the net increase in the initial luminescence.

Upon complexation with Proto^- , the decay of Eu(III) remains mono-exponential and faster than that of $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ ranging from 110 μs to ca. 20 μs as complexation is complete (Figure III-9). Equation (13) cannot be used in this case either and a more elaborate approach should be used.^{26, 27} Upon increasing Proto^- concentration, the decrease in decay time is accompanied by a luminescence increase of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition, while the luminescence intensity of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ transition remained almost constant, as presented in Figure III-11. This evidences a complex process for Eu(III) luminescence quenching by the acid.

With the use of Stern-Volmer equations,

$$\left(\frac{I_0}{I} \right) = \left(\frac{\tau_0}{\tau} \right) = 1 + k_{\text{SV}} [\text{A}] \quad (14)$$

where [A] is the total ligand concentration and k_{SV} the Stern-Volmer constant and

$$\left(\frac{I_0}{I}\right) = 1 + k [A] \quad (15)$$

where k is a constant proportional to the complexation constant⁶⁸, it is possible to determine whether the quenching is static and/or dynamic.

In case of a purely dynamic quenching equation (14) is valid. Whereas, in the case of a purely static quenching, only a part of equation (14) is valid, leading to equation (15). This means that in case of purely static quenching, decay time is unaffected and remains constant whatever the concentration of ligand. The luminescence observed during a purely static quenching is the one emitted by free Eu(III) as a purely static quencher totally inhibits luminescence of complexed Eu(III).

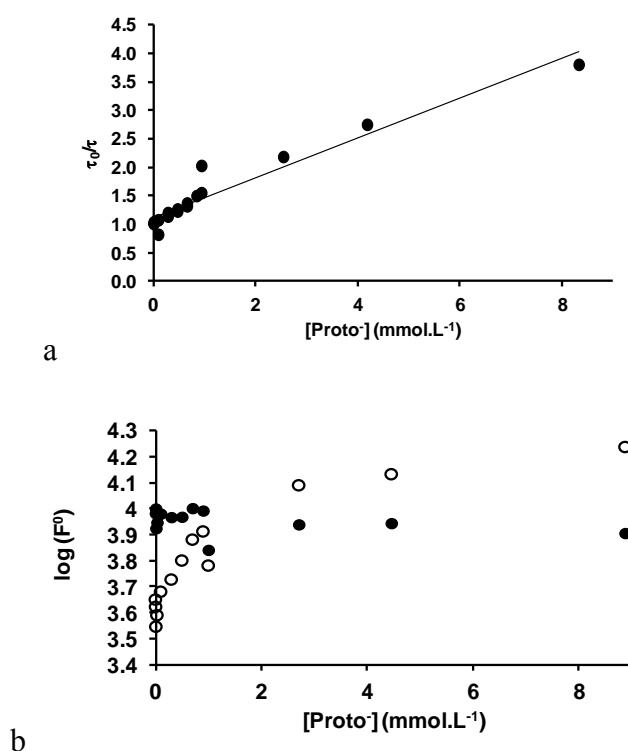


Figure III-11. τ_0/τ (a) and logarithm of initial luminescence (F^0) (b), for both transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (full circles) and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (empty circles) as a function of Proto^- concentration: $[\text{Eu(III)}] = 10^{-5}$ or 10^{-6} mol.L⁻¹, $I = 0.01$ mol.L⁻¹ (NaCl), pH 5.5, $[\text{HProto}]_{\text{tot}}$ from 0 to 9.2×10^{-2} mol.L⁻¹. τ_0 is the decay time of free Eu(III) and τ is the decay time of Eu(III) in presence of Proto^- .

The linear relationship presented in Figure III-11 (left hand side) between τ_0/τ and $[\text{Proto}^-]$ shows that the quenching process is partly dynamic (see equation 14). However, it is not a purely dynamic quenching as the luminescence of EuProto^{2+} increased upon increasing $[\text{Proto}^-]$ (right hand side in Figure III-11).

As for EuProto^{2+} , such modifications in the spectra and decay times seem unlikely for an outer sphere complex. Consequently, the decrease in the decay time of Eu(III) may be due to the fact that Proto^- provides a more efficient non-radiative de-excitation pathway for Eu(III) fluorescence than H_2O , in addition to the other radiative and non radiative pathways that are taking place.²⁷ This phenomenon has never been observed to our knowledge on such a large scale. Charge transfer between the acid and Eu(III) could be involved in the quenching as it has been proposed for the case of Eu(III)-humate⁶⁹ and -salicylate complexes.¹⁸ The latter authors used the transient absorption of salicylate and showed non-trivial energy transfers between Eu(III) and the ligand in the complex. Kuke et al.¹⁹ found a decay time of 80 μs for the Eu(III)-salicylate complex with $[\text{Salicylic acid}]:[\text{Eu(III)}]$ of 3:1 at pH 5 and they showed that luminescence quenching cannot be attributed to regular OH-mechanism. They also showed that additional ligand specific quenching contributions have to be taken into account in the case of Eu(III)-salicylic acid complex and the use of low temperatures could help understanding the quenching processes as long as the composition of aqueous and crystal complexes are the same. Complementary studies using different $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ ratios and at lower temperature may help understanding this process.

As shown in Figure III-12, the variation of decay time as a function of $[\text{Gal}^-]$ is too scattered to draw any conclusion. The dispersion of data points is more important than for the previously two studied acids. As already discussed, several conditions were tested to determine what could be the cause of such dispersion, such as Eu(III) concentration, and TRLS parameters (accumulations number and delay). Finally, for all the conditions tested, most samples present a mono-exponential decay (in Figure III-12, only data corresponding to clearly mono-exponential decay time were plotted).

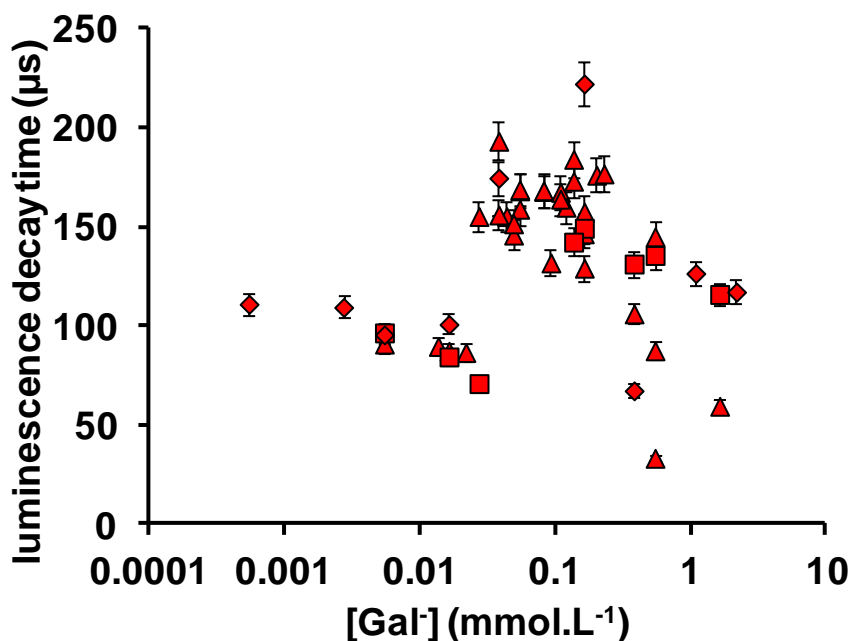


Figure III-12. Decay time of Eu(III) as a function of [Gal] at pH 5.5 and $I = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl. The different symbols refer to different experimental conditions: C1 (diamonds), $[\text{Eu(III)}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ and accumulation number (AN) = 1000; C2 (squares), $[\text{Eu(III)}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ and AN = 300; C3 (triangles), $[\text{Eu(III)}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ and AN = 1000.

The high dispersion for mono-exponential decays and the presence of some bi-exponential decays for some samples could be due to auto-oxidation of HGal (vide ante), but this process was not detected during our experiments. To further elucidate this phenomenon, working in the absence of dissolved oxygen during the whole determination could be envisaged.

Shorter decay times than those of Ln/An^{3+} were already observed when Eu(III), Tb(III) or Cm(III) are complexed by humic and fulvic acids. The identifications of bi-exponential luminescence decays^{55, 69-74} and of the different luminescent components^{72, 74} is not straightforward. But the fast decay observed with these phenolic acids could help interpret the first component of the bi-exponential decay of Ln/An(III)-humic and -fulvic complexes.

Conclusions

Hydroxybenzoic acids were shown form 1:1 complexes with Eu(III). DFT calculations showed that complexation under mildly acidic conditions occurs through the formation of a bidentate complex with the carboxylic function. The complexation constant seems to increase with the number of distal OH-groups on the aromatic ring according to the anti-symmetric $\text{La-O}_{\text{carboxylate}}$ stretching vibration. As compared to LaPhb^{2+} , there is in LaGal^{2+} , a specific

donation from C_{carboxylate} to La(III), reflected in two particular MOs (HOMO and HOMO-5) . The luminescence spectra of the complexes indicate a modification of the Eu(III) symmetry, but the evolution of the decay time does not permit to evaluate the number of water molecules that are expelled from the first hydration sphere. Complex quenching processes were evidenced for the three complexes and some commonalities with results obtained with the faster decay of Eu(III) complexes with humic and fulvic acids were raised.

Supporting Information. Signal ratio of Eu(III) vs. acid concentration for the three phenolic acids. Structure and label of atoms for HGal⁻. Optimized parameters for LaPhb²⁺ and LaGal²⁺. Results of quantum calculations for LaGal²⁺. Occupancy of the La valency 5d natural atomic orbitals in the two complexes, determined by quantum calculations. Data selection of EuCH₃COO²⁺ complexation constants. Extrapolation to zero ionic strength of log₁₀β(EuCH₃COO²⁺). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Acknowledgements. This work was supported by the RSTB program (RPBCH project) from CEA, and the French Direction Générale de l'Armement (DGA).

REFERENCES

1. Reiller, P. E.; Buckau, G.; Poinssot, C.; Geckeis, H., Eds. Woodhead Publishing: in press.
2. Vercouter, T.; Amekraz, B.; Moulin, C.; Giffaut, E.; Vitorge, P., *Inorg. Chem.* **2005**, 44, (21), 7570-7581.
3. Rabung, T.; Stumpf, T.; Geckeis, H.; Klenze, R.; Kim, J. I., *Radiochim. Acta* **2000**, 88, (9-11), 711-716.
4. Alliot, C.; Bion, L.; Mercier, F.; Vitorge, P.; Toulhoat, P., *Radiochimica Acta* **2005**, 93, (8), 435-442.
5. Marmodée, B.; de Klerk, J. S.; Ariese, F.; Gooijer, C.; Kumke, M. U., *Anal. Chim. Acta* **2009**, 652, (1-2), 285-294.
6. Plancque, G.; Maurice, Y.; Moulin, V.; Toulhoat, P.; Moulin, C., *Appl. Spectrosc.* **2005**, 59, (4), 432-441.
7. Toraishi, T.; Aoyagi, N.; Nagasaki, S.; Tanaka, S., *Dalton Trans.* **2004**, (21), 3495-3502.
8. Aoyagi, N.; Toraishi, T.; Geipel, G.; Hotokezaka, H.; Nagasaki, S.; Tanaka, S., *Radiochim. Acta* **2004**, 92, (9-11), 589-593.
9. Stumpf, T.; Fanghanel, T.; Grenthe, I., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, (20), 3799-3804.
10. Hasegawa, Y.; Yamazaki, N.; Usui, S.; Choppin, G. R., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, (8), 2169-2172.
11. Hasegawa, Y.; Morita, Y.; Hase, M.; Nagata, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, (5), 1486-1491.
12. Suominen, K.; Kitunen, V.; Smolander, A., *Eur. J. Soil Sci.* **2003**, 54, (2), 287-293.

13. Bedgood, D. R.; Bishop, A. G.; Prenzler, P. D.; Robards, K., *Analyst* **2005**, 130, (6), 809-823.
14. Hassan, F. A.; Ismail, A.; Abdulhamid, A.; Azlan, A., *J. Agric. Food Chem* **2011**, 59, (17), 9102-9111.
15. Jejurkar, C. R.; Mavani, I. P.; Bhattach.Pk, *Indian J. Chem.* **1972**, 10, (12), 1190-1192.
16. Aydin, R.; Ozer, U., *Chem. Pharm. Bull.* **2004**, 52, (1), 33-37.
17. Wang, Z. M.; van de Burgt, L. J.; Choppin, G. R., *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 293, (2), 167-177.
18. Primus, P. A.; Kumke, M. U., *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, (4), 1176-1182.
19. Kuke, S.; Marmodee, B.; Eidner, S.; Schilde, U.; Kumke, M. U., *Spectroc. Acta, Part. A* **2010**, 75, (4), 1333-1340.
20. Toraiishi, T.; Nagasaki, S.; Tanaka, S., *Theochem* **2005**, 757, (1-3), 87-97.
21. Dobbs, J. C.; Susetyo, W.; Knight, F. E.; Castles, M. A.; Carreira, L. A.; Azarraga, L. V., *Anal. Chem.* **1989**, 61, (5), 483-488.
22. Colette, S.; Amekraz, B.; Madic, C.; Berthon, L.; Cote, G.; Moulin, C., *Inorg. Chem.* **2004**, 43, (21), 6745-6751.
23. Chauvin, A. S.; Comby, S.; Song, B.; Vandevyver, C. D. B.; Thomas, F.; Bünzli, J.-C. G., *Chem.-Eur. J.* **2007**, 13, (34), 9515-9526.
24. Jain, A.; Mohapatra, M.; Godbole, S. M.; Tomar, B. S., *Spectrochim. Acta, Part A* **2008**, 71, (3), 1007-1010.
25. Jørgensen, C. K.; Judd, B. R., *Molecular Physics* **1964**, 8, (3), 281-290.
26. Horrocks, W. D., Jr.; Sudnick, D. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, (2), 334-340.
27. Supkowski, R. M.; Horrocks, W. D., Jr., *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 340, 44-48.
28. Kimura, T.; Kato, Y., *J. Alloys Compd.* **1998**, 278, (1-2), 92-97.
29. Eisenstein, O.; Maron, L., *J. Organometal. Chem.* **2002**, 647, (1-2), 190-197.
30. D'Angelo, P.; Zitolo, A.; Migliorati, V.; Chillemi, G.; Duvail, M.; Vitorge, P.; Abadie, S.; Spezia, R., *Inorg. Chem.* **2011**, 50, (10), 4572-4579.
31. Shannon, R. D., *Acta Crystallogr. A* **1976**, 32, (SEP1), 751-767.
32. Bünzli, J.-C. G., Bünzli, J.-C. G.; Choppin, G. R., Eds. Elsevier: Amsterdam, 1989.
33. de Levie, R., Oxford University Press: 2005; p 638.
34. Saito, T.; Sao, H.; Ishida, K.; Aoyagi, N.; Kimura, T.; Nagasaki, S.; Tanaka, S., *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, (13), 5055-5060.
35. Hummel, W.; Berner, U.; Curti, E.; Pearson, F. J.; Thoenen, T., NTB 02-06; NAGRA: Parkland, FL, USA, 2002.
36. Vercouter, T. Complexes aqueux de lanthanides (III) et actinides (III) avec les ions carbonates et sulfates. Etude thermodynamique par spectrofluorimétrie Laser résolue en temps et spectrométrie de masse à ionisation électrospray. Evry-Val d'Essonne, Evry, 2005.
37. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Kudin, T. V. J. K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Peterson, G. A.; Nagatsuji, H.; Hada, O.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Takajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.;

-
- Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; A., P. *Gaussian 03, Revision E.01, Gaussian Inc. Wallingford CT*, 2004.
38. Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold F. *NBO5.9*, 2009.
 39. Schaftenaar, G.; Noordik, J. H., *J. Comput. Aided Mol. Des.* **2000**, 14, 123-134.
 40. Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K., *J. Mol. Graphics* **1996**, 14, 33-38.
 41. Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H., *Theor. Chim. Acta* **1993**, 85, (6), 441-450.
 42. Cao, X. Y.; Dolg, M., *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, (16), 7348-7355.
 43. Cao, X. Y.; Dolg, M., *Theochem* **2002**, 581, 139-147.
 44. Erdemgil, F. Z.; Sanli, S.; Sanli, N.; Ozkan, G.; Barbosa, J.; Guiteras, J.; Beltran, J. L., *Talanta* **2007**, 72, (2), 489-496.
 45. Smith, R. M.; Martell, A. E., New York, 1977.
 46. Manning, P. G.; Monk, C. B., *Trans. Faraday Soc.* **1962**, 58, (473), 938-941.
 47. Kolat, R. S.; Powell, J. E., *Inorg. Chem.* **1962**, 1, (2), 293-296.
 48. Grenthe, I., *Acta Chem. Scand.* **1962**, 16, (7), 1695-1712.
 49. Macero, D. J.; Herman, H. B.; Dukat, A. J., *Anal. Chem.* **1965**, 37, (6), 675-677.
 50. Choppin, G. R.; Schneide.Jk, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, (10), 3283-3288.
 51. Grenthe, I.; Fuger, L.; Konings, R. G. M.; Lemire, R. J.; Muller, A. B.; Nguyen-Trung, C.; Wanner, H., North-Holland: Amsterdam, The Netherlands, 1992; Vol. 1, p 715.
 52. Tulyathan, V.; Boulton, R. B.; Singleton, V. L., *J. Agric. Food Chem* **1989**, 37, (4), 844-849.
 53. Lucas, M. S.; Dias, A. A.; Bezerra, R. M.; Peres, J. A., *J. Environ. Sci. Health, Part A* **2008**, 43, (11), 1288-1295.
 54. Öhman, L. O.; Sjöberg, S., *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1981**, 35, (3), 201-212.
 55. Brevet, J.; Claret, F.; Reiller, P. E., *Spectroc. Acta, Part. A* **2009**, 74, (2), 446-453.
 56. Reiller, P. E.; Brevet, J.; Nebbioso, A.; Piccolo, A., *Spectrochim. Acta, Part A* **2011**, 78, (3), 1173-1179.
 57. Thakur, P.; Conca, J. L.; Choppin, G. R., *J. Solut. Chem.* **2012**, 41, (4), 599-615.
 58. Vitorge, P.; Phrommavanh, V.; Siboulet, B.; You, D.; Vercouter, T.; Descostes, M.; Marsden, C. J.; Beaucaire, C.; Gaudet, J. P., *C. R. Chimie* **2007**, 10, (10-11), 978-993.
 59. Hummel, W.; Anderegg, G.; Rao, L. F.; Puigdomènech, I.; Tochiyama, O., Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2005; Vol. 9, p 1088.
 60. Azenha, M. E.; Burrows, H. D.; Fonseca, S. M.; Ramos, M. L.; Rovisco, J.; de Melo, J. S.; Sobral, A.; Kogej, K., *New J. Chem.* **2008**, 32, (9), 1531-1535.
 61. Jain, A.; Yadav, K.; Mohapatra, M.; Godbole, S. V.; Tomar, B. S., *Spectrochim. Acta, Part A* **2009**, 72, (5), 1122-1126.
 62. Kropp, J. L.; Windsor, M. W., *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, (3), 477-482.
 63. Zhang, Y.; Wang, M. Q.; Wu, D., *J. Phys. Chem. Solids* **1998**, 59, (6-7), 1053-1057.
 64. Luciani, X.; Mounier, S.; Redon, R.; Bois, A., *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2009**, 96, (2), 227-238.
 65. Barkleit, A.; Geipel, G.; Acker, M.; Taut, S.; Bernhard, G., *Spectrochim. Acta, Part A* **2011**, 78, (1), 549-552.
 66. Alpha, B.; Ballardini, R.; Balzani, V.; Lehn, J.-M.; Perathoner, S.; Sabbatini, N., *Photochem. Photobiol.* **1990**, 52, (2), 299-306.
 67. Hilder, M.; Lezhnina, M.; Cole, M. L.; Forsyth, C. M.; Junk, P. C.; Kynast, U. H., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2011**, 217, (1), 76-86.
 68. Valeur, B., Weinheim, 2002.
 69. Kumke, M. U.; Eidner, S.; Kruger, T., *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, (24), 9528-9533.

70. Freyer, M.; Walther, C.; Stumpf, T.; Buckau, G.; Fanghanel, T., *Radiochim. Acta* **2009**, 97, (10), 547-558.
71. Marang, L.; Eidner, S.; Kumke, M. U.; Benedetti, M. F.; Reiller, P. E., *Chem. Geol.* **2009**, 264, (1-4), 154-161.
72. Reiller, P. E.; Brevet, J., *Spectrochim. Acta, Part A* **2010**, 75, (2), 629-636.
73. Janot, N.; Benedetti, M. F.; Reiller, P. E., *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45, (8), 3224-3230.
74. Lukman, S.; Saito, T.; Aoyagi, N.; Kimura, T.; Nagasaki, S., *Geochim. Cosmochim. Acta* **2012**, 88, 199.

Complexation of Eu(III) by Hydroxybenzoic Acids: A Solution, Spectroscopic, and Molecular Modeling Study - Supplementary Information

*Pauline Moreau^a, Sonia Colette-Maatouk^a, Pierre Vitorge^b, Pierre Gareil^c,
Pascal E. Reiller^{a,*}*

^a Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives, CE Saclay, CEA/DEN/DANS/DPC/SEARS, Laboratoire de développement Analytique, Nucléaire, Isotopique et Élémentaire, Bâtiment 391 PC 33, F-91191 Gif-sur-Yvette CEDEX, France.

^b Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives, CE Saclay, CEA/DEN/DANS/DPC/SECR, Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique, Bâtiment 391 PC 33, F-91191 Gif-sur-Yvette CEDEX, France. ^c Chimie ParisTech, Laboratory of Physicochemistry of Electrolytes, Colloids, and Analytical Sciences, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005, Paris, France.

Three Figures and five Tables.

Signal ratio of Eu(III) vs. acid concentration for the three phenolic acids. Structure and label of atoms for HGal⁻. Optimized parameters for LaPhb²⁺ and LaGal²⁺. Results of quantum calculations for LaGal²⁺. Occupancy of the La valency 5d natural atomic orbitals in the two complexes, determined by quantum calculations. Data selection of EuCH₃COO²⁺ complexation constants. Extrapolation to zero ionic strength of log₁₀β(EuCH₃COO²⁺).

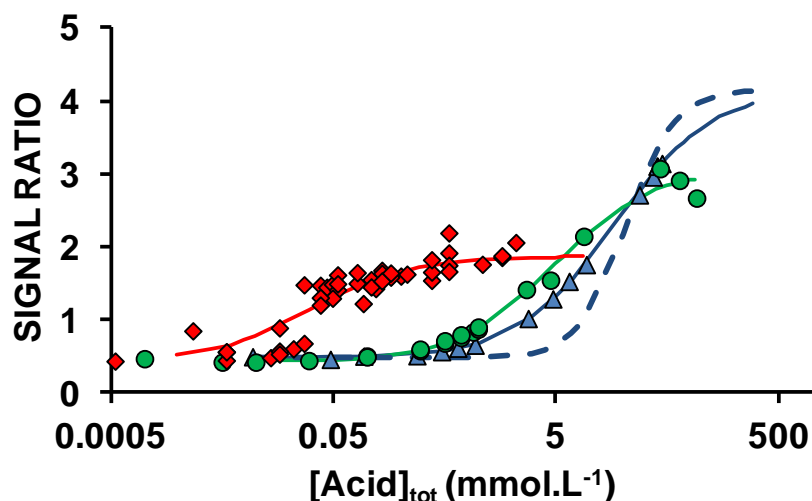


Figure III-S1: Raw data for complexation constant determination. Plain lines represent 1:1 complexation fitted curves and the dotted line present 1:2 complexation fitted curve. Experimental conditions: for HPhb (blue triangles), $[\text{Eu(III)}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $I = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ (NaCl), pH 5.5, $[\text{HPhb}]_{\text{tot}}$ from 0 to $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; for HProto (green circles), $[\text{Eu(III)}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ (NaCl), pH 5.5, $[\text{HProto}]_{\text{tot}}$ from 0 to $9.2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; for HGal (red diamonds), $[\text{Eu(III)}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $I = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ (NaCl), pH 5.5, $[\text{HGal}]_{\text{tot}}$ from 0 to $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

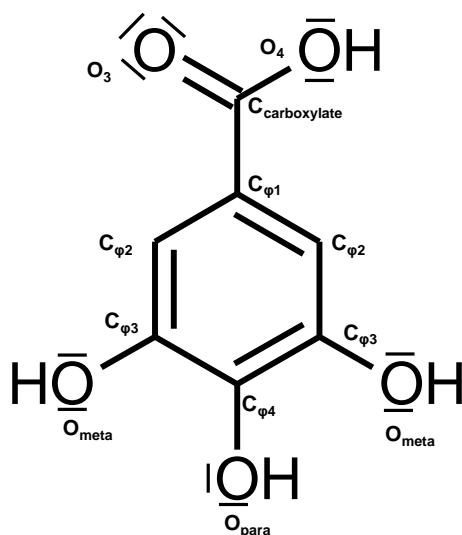


Figure III-S2: Atom labels for HGal

Table III-S1: Optimized geometry of LaPhb²⁺

Atom	X	Y	Z
C1	0	0	0.00354
C2	0	0	-1.39035
O3	0	1.10581	0.78368
O4	0	-1.10581	0.78368
C5	0	1.24679	-2.11536
C6	0	-1.24679	-2.11536
C7	0	1.24713	-3.49004
C8	0	-1.24713	-3.49004
C9	0	0	-4.19928
H10	0	2.18852	-1.56932
H11	0	-2.18852	-1.56932
H12	0	2.17323	-4.06144
H13	0	-2.17323	-4.06144
O14	0	0	-5.49342
H15	0	0	-6.45858
La16	0	0	2.63004

Table III-S2: Optimized geometry of LaGal²⁺

Atom	X	Y	Z
C1	0	0	0.47695
C2	0	0	-0.918024
O3	0	1.106615	1.260781
O4	0	-1.106615	1.260781
C5	0	1.253432	-1.619687
C6	0	-1.253432	-1.619687
C7	0	1.262825	-3.004859
C8	0	-1.262825	-3.004859
C9	0	0	-3.719497
H10	0	2.196564	-1.079236
H11	0	-2.196564	-1.079236
O12	0	0	-5.007106
H13	0	0	-5.970106
O14	0	2.367583	-3.711841
O15	0	-2.367583	-3.711841
H16	0	3.175626	-4.228943
H17	0	-3.175626	-4.228943
La16	0	0	3.09335

Table III-S3: Summary of the results of quantum calculations for LaGal²⁺ and LaPhb²⁺

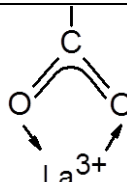
	LaPhb ²⁺	LaGal ²⁺
Charges (electron)		
O ₃ / O ₄	-0.85	-0.86
La	2.39	2.36
C _{carboxylate}	-0.23	-0.20
C _{φ1}	0.78	0.77
C _{φ2}	-0.10	-0.19
C _{φ3}	-0.25	0.33
C _{φ4}	0.51	0.44
O _{para}	-0.72	-0.72
O _{meta}	-	-0.79
Distances (Å)		
La-O ₃ /La-O ₄	2.16	2.14
La-C _{carboxylate}	2.63	2.62
La – Carboxylate stretching antisymmetric bond vibration frequencies (cm ⁻¹)		
Vibration 1	440	482
vibration 2	548	550

Table III-S4: Occupancy of the La valency 5d natural atomic orbitals in the complexes LaPhb²⁺ and LaGal²⁺

Acceptor (NAOs of La)	Population (electron) of the La NAO in LaPhb ²⁺	Population (electron) of the La NAO in LaGal ²⁺	Population Difference LaGal ²⁺ - PHb ²⁺ (%)	Donor (NAOs of carboxylate atoms)	LaPhb ²⁺ Donation stabilisation energy (eV)	LaGal ²⁺ Donation stabilisation energy (eV)
5d _{xy}	0.061	0.063	3.60	O 2p _x	0.35	0.37
5d _{xz}	0.123	0.142	14.5	O 2p _x C 2p _x	0.54 < 0.02	0.56 0.29
5d _{yz}	0.144	0.147	2.1	O 2p _y , 2p _z	1.49	1.54
5d _{x²-y²}	0.0280	0.030	5.5		< 0.02	< 0.02
5d _{z²}	0.116	0.119	2.2	O 2p _y , 2p _z	0.88	0.91

Table III-S5: Summary of data used for the EuCH₃COO²⁺ constant determination using SIT with

$$D = \frac{0.509 \sqrt{I_{\text{molal}}}}{1 + 1.5 \sqrt{I_{\text{molal}}}}$$

medium	I (mol.L ⁻¹)	I _{molal}	log ₁₀ β(I _{molal})	log ₁₀ β(I _{molal}) + 6D	ref
NaClO ₄	0.1	0.101	2.2	2.86	1
NaClO ₄	0.5	0.513	1.94	2.99	2
NaClO ₄	0.1	0.101	2.31	2.96	3
NaClO ₄	1	1.051	2.51	3.74	4
NaClO ₄	2	2.212	1.9	3.31	5
NaClO ₄	0.07	0.07	1.9	2.48	6

As some ionic strengths in these studies are above 0.3, Davies equation cannot be used. Equation of Specific Ion Theory⁷⁻⁹ is used for the constant determination:

$$\log_{10}\beta(I_{\text{molal}}) = \log_{10}\beta^{\circ} + \Delta z^2 \frac{0.509 \sqrt{I_{\text{molal}}}}{1 + 1.5 \sqrt{I_{\text{molal}}}} - \Delta\epsilon \cdot I_{\text{molal}}$$

$$\log_{10}\beta(I_{\text{molal}}) - \Delta z^2 \left(\frac{0.509 \sqrt{I_{\text{molal}}}}{1 + 1.5 \sqrt{I_{\text{molal}}}} \right) = \log_{10}\beta^{\circ} - \Delta\epsilon \cdot I_{\text{molal}}$$

For equilibrium $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Eu}^{3+} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOEu}^{2+}$

$$\Delta z^2 = -6$$

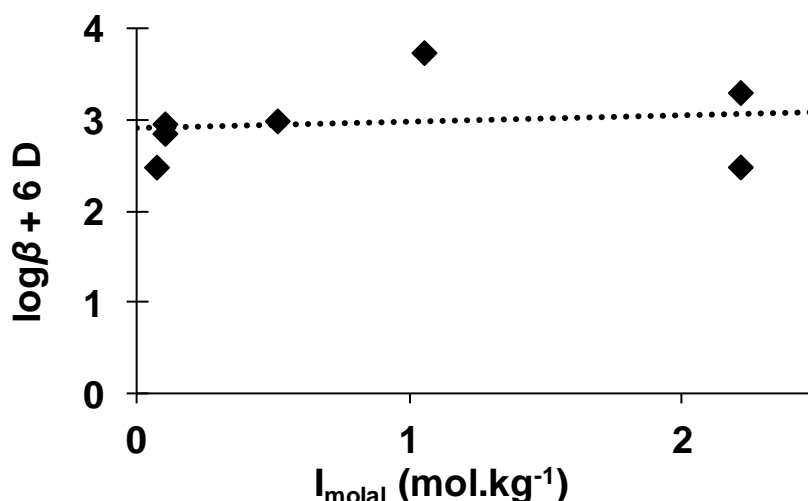


Figure III-S3: Extrapolation of $\log_{10}\beta^{\circ}(\text{Eu-Acetate}^{2+})$ using published data in the SIT framework, the intercept is $\log_{10}\beta^{\circ}$ and the slope is $-\Delta\epsilon$. In this study, $\log_{10}\beta^{\circ} = 2.9 \pm 0.3$. It was verified that $\Delta\epsilon$ is in good agreement with published data of ϵ : $\epsilon(\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{Na}^+) = 0.08 \pm 0.01$, $\epsilon(\text{Am}^{3+}, \text{ClO}_4^-) = 0.49 \pm 0.03$, $\epsilon(\text{Ln/An}^{3+}, \text{A}^-) = 0.39 \pm 0.04$. The obtained value for $\Delta\epsilon$ is 0.5 ± 0.2 which is in agreement with the calculated value of 0.39 ± 0.05 .

References

1. Plancque, G.; Maurice, Y.; Moulin, V.; Toulhoat, P.; Moulin, C., *Appl. Spectrosc.* 2005, 59, (4), 432-441.
2. Grenthe, I., *Acta Chem. Scand.* 1962, 16, (7), 1695-1712.
3. Kolat, R. S.; Powell, J. E., *Inorg. Chem.* 1962, 1, (2), 293-296.
4. Macero, D. J.; Herman, H. B.; Dukat, A. J., *Anal. Chem.* 1965, 37, (6), 675-677.
5. Choppin, G. R.; Schneide.Jk, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970, 32, (10), 3283-3288.
6. Manning, P. G.; Monk, C. B., *Trans. Faraday Soc.* 1962, 58, (473), 938-941.
7. Ciavatta, L., *Annali Di Chimica* 1980, 70, (11-1), 551-567.
8. Grenthe, I.; Fuger, L.; Konings, R. G. M.; Lemire, R. J.; Muller, A. B.; Nguyen-Trung, C.; Wanner, H., *Chemical Thermodynamics 1. Chemical Thermodynamics of Uranium*. North-Holland: Amsterdam, The Netherlands, 1992; Vol. 1, p 715.
9. Scatchard, G., *Equilibrium in solutions: Surface and colloid chemistry*. Cambridge, 1976.

3 CONCLUSION

La complexation de Eu(III) par trois acides phénoliques (acides para-hydroxybenzoïque (4-hydroxybenzoïque, HPhb), protocatechique (3,4-dihydroxybenzoïque, HProto), et gallique (3,4,5-trihydroxybenzoïque, HGal)) a été étudiée par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT) afin de déterminer les constantes de complexation pour EuPhb^{2+} , EuProto^{2+} et EuGal^{2+} . Une étude de modélisation moléculaire (DFT (Density Functional Theory), B3LYP) a également été réalisée sur les complexes analogues LaPhb^{2+} et LaGal^{2+} afin de donner un éclairage différent et de tenter d'expliquer les différences observées.

La détermination des constantes de complexation a été faite à pH 5,5, en milieu NaCl (10 mmol.L⁻¹ dans le cas du complexe EuProto^{2+} et 100 mmol.L⁻¹ dans le cas des complexes EuPhb^{2+} et EuGal^{2+}). Les complexes formés sont de stœchiométrie 1:1. Les constantes de formation ont pu être déterminées pour EuPhb^{2+} ($\log_{10}\beta^\circ_{\text{EuPhb}^{2+}} = 2.6 \pm 0.2$) et EuProto^{2+} ($\log_{10}\beta^\circ_{\text{EuProto}^{2+}} = 2.75 \pm 0.2$), tandis que les résultats expérimentaux sont plus dispersés dans le cas de EuGal^{2+} et une valeur fiable pour cette constante ne peut être fournie à l'issue de cette étude. Les valeurs obtenues pour $\beta^\circ_{\text{EuPhb}^{2+}}$ et $\beta^\circ_{\text{EuProto}^{2+}}$ sont du même ordre de grandeur que celles de la littérature ($\beta^\circ_{\text{EuL}^2}$) pour la complexation de Eu(III) par des carboxylates, sauf dans le cas du complexe EuGal^{2+} , pour lequel la constante semble plus élevée. D'un point de vue spectroscopique, pour EuPhb^{2+} et EuProto^{2+} une modification de l'environnement chimique et de la symétrie autour de Eu(III) ont été mis en évidence. En raison de la complexation par les acides, des molécules d'eau sont retirées de la première sphère d'hydratation de $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$, conduisant généralement à une augmentation du temps de déclin de luminescence. En revanche, dans le cas de EuPhb^{2+} , le temps de déclin de luminescence obtenu ($\tau = 107 \pm 5 \mu\text{s}$) est du même ordre de grandeur que celui de $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ ($\tau = 110 \pm 3 \mu\text{s}$). Cela suggère la présence de phénomènes d'inhibition de luminescence, qui semblent compenser l'augmentation attendue du temps de déclin de luminescence due à la déshydratation. Dans le cas de EuProto^{2+} , il est encore plus faible ($\tau = 20 \pm 5 \mu\text{s}$), les processus d'inhibition de luminescence sont donc plus importants. L'utilisation des représentations de Stern Volmer ont montré qu'il s'agit de processus d'inhibition complexes, n'étant ni purement statique, ni purement dynamique.

Des études de modélisation moléculaire (en phase gazeuse) ont également été réalisées sur La^{3+} , en tant qu'analogue chimique de Eu^{3+} ne possédant pas d'électrons 4f. Ces calculs

quantiques ont été menés en considérant une interaction via le groupement carboxylique des acides, sur LaPhb^{2+} et LaGal^{2+} . Ils ont montré, en particulier, l'implication de deux orbitales moléculaires de LaGal^{2+} , construites à partir des fonctions $2p_x$ des atomes C et O du groupement carboxylique et d'une contribution de la fonction $5d_{xz}$ de La (l'axe x étant perpendiculaire au plan du cycle aromatique et l'axe z est l'axe de symétrie). Cela met en évidence une donation spécifique de La vers l'acide dans le cas du complexe LaGal^{2+} , qui n'est pas présente dans le complexe LaPhb^{2+} . Cette observation est la principale différence entre les complexes LaPhb^{2+} et LaGal^{2+} car, pour ces deux complexes, les contributions des orbitales de pseudo cœur pour la liaison sont très similaires, de même que les longueurs de liaisons et les charges sur les atomes.

Cette étude a donc permis de caractériser les interactions dans un système binaire Eu(III)/acide phénolique. Les résultats obtenus seront utilisés pour l'étude de systèmes ternaires contenant ces acides. Au préalable, la détermination des paramètres physico-chimiques de l'oxyde ainsi que la caractérisation des autres systèmes binaires est nécessaire.

CHAPITRE 4

Etude de la sorption des acides parahydroxybenzoïque (4-hydroxybenzoïque) et protocatéchique (3,4-dihydroxybenzoïque) sur l'alumine

1 INTRODUCTION

Les interactions existant entre les surfaces minérales et les molécules organiques présentes dans l'environnement gouvernent la biodisponibilité des ces dernières. Les principales fonctions chimiques impliquées dans la sorption de ces molécules sont les fonctions carboxyliques et phénoliques, présentes en grande proportions dans les substances humiques et fulviques, mais également dans les acides phénoliques, produits de dégradation de la lignine et précurseurs des parabènes. L'étude de la sorption des acides parahydroxybenzoïque (acide 4-hydroxybenzoïque, notée H₂Phb dans ce chapitre) et protocatechique (acide 3,4-dihydroxybenzoïque, notée H₂Proto dans ce chapitre) sur Al₂O₃ a pour but de déterminer l'influence de l'ajout d'une fonction phénolique sur la sorption à pH 5,0.

Dans un premier temps, la surface minérale a été caractérisée à l'aide de dosages potentiométriques à différentes forces ioniques et de mesures de mobilités électrophorétiques en zétamétrie afin de déterminer les points d'effet de sel nul et isoélectrique, respectivement. Le logiciel FITEQL a également été utilisé pour ajuster les données expérimentales avec des modèles de complexation de surface (modèles de la capacité constante, CCM, et de la double couche, DLM) afin de déterminer les constantes d'acidité de l'oxyde et estimer la densité surfacique de sites.

2 SORPTION OF 4-HYDROXYBENZOIC ACID AND 3,4-DIHYDROXYBENZOIC ACID ONTO AL₂O₃

Pauline Moreau^a, Sonia Colette-Maatouk^a, Pierre Gareil^b, Pascal E. Reiller^{a,}*

^a Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives, CE Saclay, CEA/DEN/DANS/DPC/SEARS, Laboratoire de développement Analytique, Nucléaire, Isotopique et Élémentaire, Bâtiment 391 PC 33, F-91191 Gif-sur-Yvette CEDEX, France.

^b Chimie Paris-Tech, Laboratory of Physicochemistry of Electrolytes, Colloids, and Analytical Sciences, UMR 7195, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005, Paris, France.

KEYWORDS

Sorption; phenolic acids; alumina; dissolution; surface complexation model

To be submitted to: *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*

ABSTRACT

Sorption of three phenolic acids, namely parahydroxybenzoic acid (4-hydroxybenzoic acid, H₂Phb), protocatechuic acid (3,4-dihydroxybenzoic acid, H₂Proto) and gallic acid (3,4,5-trihydroxybenzoic acid, H₂Gal) onto Al₂O₃ was studied as a function of ligand concentration at pH 5.0, and as a function of pH. The oxide surface was characterized with both potentiometric titrations and electrophoretic measurements; a difference in the point of zero salt effect (PZSE) and the isoelectric point (IEP) was evidenced, which could be attributed to the presence of impurities or to the heterogeneity of the oxide. The potentiometric titration experiments lead to the determination of a PZSE of 8.5. Moreover, the particular shape of the curves were fitted in the framework of the constant capacitance model (CCM), using FITEQL 4.0 software, to determine the oxide parameters (protolytic properties and site density). The electrophoretic measurements were fitted in the framework of the double diffuse layer model (DLM) and an IEP of 9.5 was determined. The sorption isotherms of the acids were fitted using the CCM. Sorption isotherms of H₂Gal and H₂Proto onto the Al₂O₃ surface sites at pH 5 were similar. Two sorption sites of different affinities were clearly evidenced for H₂Gal and can also be proposed for H₂Proto. H₂Phb showed a lower affinity for the surface than the two other acids, as the $\log K_{\text{sorb}}$ for H₂Phb is one and a half time lower than the one for H₂Proto when sorption is described with one sorption site. As expected for a carboxylic acid, sorption of H₂Phb decreased with pH and experimental data were well fitted using three sorbed species ($\equiv\text{MOH}_2\text{H}_2\text{Phb}^+$; $\equiv\text{MHPhb}$; $\equiv\text{MPhb}^-$). Sorption of H₂Proto and H₂Gal did not change significantly upon increasing pH, meaning that the different functional groups on the aromatic ring (carboxylate and phenolate) were involved in sorption as pH increases. Dissolution of the oxide was also estimated by measuring the amount of soluble aluminum at pH 5.0. Increasing acid concentration promoted dissolution, especially for the low concentration range ($[\text{acid}] < 4 \text{ mmol.L}^{-1}$), but higher acid concentration lowers the slope of the solubility increase.

2.1 INTRODUCTION

Understanding sorption processes of organic molecules, containing both carboxylate and phenolate moieties, onto oxide colloids is relevant for environmental issues. Indeed, these chemical functions occur greatly in nature, as for example in decomposition products of lignin, among them phenolic acids, and afterwards in humic and fulvic acids. Such molecules are involved in several geochemical processes, such as complexation with metal-ions [1-9], oxide dissolution [10-14] and pH buffering. Among phenolic acids of relevance are parahydroxybenzoic acid (4-hydroxybenzoic acid, H₂Phb), protocatechuic acid (3,4-dihydroxybenzoic acid, H₂Proto) and gallic acid (3,4,5-trihydroxybenzoic acid, H₂Gal); the formulae of the acids are given in Figure IV-1. Indeed, they were evidenced in several humus of soils and in fruit peels [15-21] and these three acids differ only by adding an OH group on the aromatic ring. Sorption of organic acids onto oxides is maximum for pH values around the pK_a of acids [12,22-26] and depends on several parameters such as pH, ionic strength, and number and position of ionizable polar functional groups [22,25,27-34].

It has been shown that the sorption of H₂Phb onto several oxides is high for low pH and decreases with increasing pH, as for example onto Al₂O₃ [28,32], goethite [29], and hematite [31]. Sorption of H₂Phb onto various iron oxides (non-crystalline, hematite, goethite, ferrihydrite) greatly depends upon the oxide nature, crystalline phases, density and accessibility of the sites [27]. Analysis by IR spectroscopy showed that the carboxylic function of H₂Phb interacts with the surface as a bidentate surface complex, involving the two carboxylic oxygens (O_{carb}) [31]. Conversely, the phenolic oxygen (O_{phen}) is not deprotonated and does not interact with oxide surface [31,32]. Das *et al.* [32] proposed that the surface complex formed by sorption of H₂Phb onto Al₂O₃ is outer-sphere in the pH range 5-6, whereas it is inner-sphere at pH 7-9.

Guan *et al.* [35] showed that sorption of dihydroxybenzoic acids at pH 6 decreases as the pK_a of the acids increases; among the five dihydroxybenzoic acids studied by these authors, H₂Proto is the less sorbed onto aluminum oxides. Attenuated total reflectance-Fourier transformed infrared spectroscopy (ATR-FTIR) analysis showed that H₂Proto was sorbed onto Al₂O₃ forming bidentate mononuclear complexes, involving the carboxylate group of H₂Proto for pH < 7 and the two phenolate groups as pH increases [33,35]. For H₂Gal, Evanko *et al.* [29] showed that sorption onto goethite is approximately constant as a function of pH. However, to our knowledge, no sorption isotherm of this latter acid has been described yet. Sorption of salicylic acid (2-hydroxybenzoic acid) onto oxides has also been widely studied

[22,28,30,36,37]. It is greater than that of H₂Phb [28,30,32], which can be explained by the fact that neighbors O_{phen} and O_{carb} can simultaneously be involved in sorption [28].

Pure Al₂O₃ does not often occur in nature but its surface sites have similar properties as aluminol sites in non-stratified clays [38] and as iron oxide with respect to metal ion sorption [39,40]. Moreover, a large body of organic acid sorption works exists, which can be used for comparison [12,22-26,28-30,32,33,35-37]. Hence, our aim was to probe the role of the number of phenolate group for sorption of phenolic acids (H₂Phb, H₂Proto and H₂Gal, hereafter noted H₂A, i.e., only the two proton will be apparent) onto aluminum oxide. Samples containing mineral surface and one phenolic acid will be hereafter called 'binary systems'. The evolution of sorption as a function of acid concentration is referred as 'sorption isotherm', and similarly in this work, the evolution of acid sorption as a function of pH is referred as 'pH isotherm'.

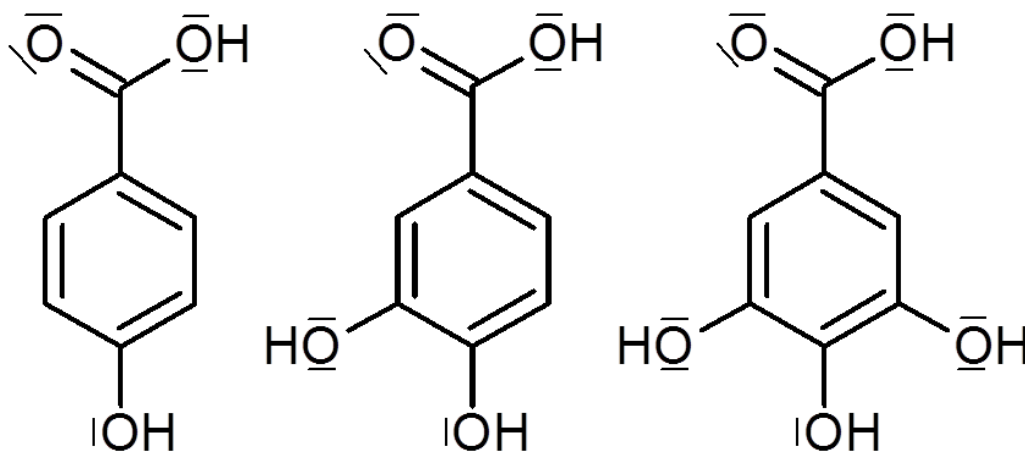


Figure IV-1. H₂Phb, H₂Proto, H₂Gal (from left to right)

2.2 EXPERIMENTAL SECTION

2.2.1 Preparation of samples

All solutions were prepared using freshly purified water delivered by a Thermo EASYPURE II apparatus (Saint Herblain, France). H₂Phb, H₂Proto, H₂Gal and NaCl were purchased from Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France). Stock solutions of the phenolic acids (10⁻² mol.L⁻¹ for H₂Phb and 2×10⁻² mol.L⁻¹ for H₂Proto, and 10⁻² mol.L⁻¹ for H₂Gal) were obtained after dissolution in 0.01 mol.L⁻¹ NaCl. The pK_a of the carboxylic acid functions are 4.58, 4.49, and 4.44, for H₂Phb, H₂Proto, and H₂Gal, respectively [17] and the pK_a of the first phenolic functions are 9.46, 8.75 and 9.11, for H₂Phb, H₂Proto, and H₂Gal, respectively [17]. Dry Al₂O₃ particles (predominantly γ phase, 5-20% α phase, pure 99.98%

metal basis, mean particle size 0.26 μm , BET specific surface area: 110 m^2/g) were purchased from Alfa Aesar (Schiltigheim, France). Nanoparticle stock suspensions were prepared in a glovebox by introducing the Al_2O_3 powder in 30 mL of 10 mmol.L^{-1} NaCl, acidified by HCl to pH 4. The suspensions were then sonicated at amplitude 6 for 10 min with a Misonix sonicator 4000 (Misonix Sonicators, Newton, USA) equipped with a cup horn thermostated at 8°C. The suspensions were stirred for at least 7 days before use to allow equilibration of the surface [41]. Sonication was repeated just before preparation of the binary systems.

2.2.2 Potentiometric titration of Al_2O_3

All potentiometric titrations of Al_2O_3 suspensions were performed using a Titrand 809 computer-controlled system equipped with 10 mL burettes and pH meter (Metrohm, Villebon, France) under decarbonated N_2 atmosphere, at 20°C; the gas flow was successively bubbled through 0.1 mol.L^{-1} NaOH, 0.1 mol.L^{-1} HCl, and 0.01 mol.L^{-1} NaCl. The electrodes (Metrohm, 60726107 used as a reference and 60150100 as pH indicator) were calibrated using four commercial buffer solutions (pH 1.68, 4.01, 7.01, 10.00, Fisher Scientific, Illkirch, France). The titrated suspensions (20 mL) were composed of 10 g.L^{-1} Al_2O_3 in 0.01, 0.1, and 0.25 mol.L^{-1} NaCl. The pH of the suspensions was first set to 4 and then increased to 11 by stepwise additions of 0.1 mol.L^{-1} NaOH. The time intervals between additions varied between 0 and 300 s, depending on the electrode drift (0.1 mV/min). The suspensions were titrated by adding 10 μL of titrant, and pH was recorded as a function of the amount of added titrant, knowing that the volume of titrant added is the experimental factor that impacts the results the most [42]. Titrations of the electrolytes alone (blank titrations) were performed under the same experimental conditions to take into account all the acid-base properties of the electrolyte and other parameters such as the junction potential at the electrodes [43], and to determine the activity coefficients for H^+ (γ_{H^+}) and OH^- (γ_{OH^-}). Then, the real quantity of exchanged protons was calculated by subtracting the blank curve to experimental data. The experimental data were then corrected so that sorbed H^+ concentration is nil at the intersection point (PZSE) of the titration curves performed at the three ionic strengths.

The experimental data were fitted using the FITEQL 4.0 software [44] in the framework of the constant capacitance model (CCM). The accuracy of fit was checked by the overall variance (the weighted sum of squares of residuals divided by the degree of freedom, WSOS/D). A value of less than 20 is common for an acceptable fit [44]. The capacitance value was adjusted by a trial-and-error approach in order to minimize WSOS/D. The other

parameters, namely the acidity constants (K_1 and K_2) and the site density (N) of the oxide, were determined by adjustment for minimum WSOS/D for the three ionic strengths.

2.2.3 Electrophoretic mobility measurements

Electrophoretic mobilities of particles were measured at different pH values using a NanoZS Zetasizer (Malvern Instruments, Orsay, France) equipped with a Malvern ZEN1010 cell permitting measurements at high concentrations without degradation of the samples. The voltage was set to 50 V both in 'fast field reversal mode' to determine the electrophoretic mobility, and in 'slow field reversal mode' to determine dispersion around the value. The optimal Al_2O_3 concentration for mobility measurements was chosen at 0.5 g.L^{-1} . Suspensions containing 100 mL of 0.5 g.L^{-1} Al_2O_3 with ionic strengths of 0.01 and 0.05 mol.L^{-1} (NaCl) were titrated by adding negligible amounts of 1 mol.L^{-1} NaOH or HCl (total added volume < 1 mL). During titration, the sample was continuously stirred.

2.2.4 Preparation of phenolic acids/ Al_2O_3 binary systems

Stock solutions of phenolic acids and stock suspension of Al_2O_3 were used. The pH values were measured using a combined glass electrode (Mettler-Toledo, Viroflay, France) connected to a Seven Easy S20 Mettler-Toledo pH meter: the electrode was calibrated using three commercial buffer solutions (Mettler-Toledo, pH 4.01, 7.01, and 10.00). In all samples, pH was adjusted by adding drops of 1 mol.L^{-1} HCl or NaOH. Sorption isotherms of acids onto Al_2O_3 were obtained at pH 5.0, at a fixed ionic strength (I) of 0.01 mol.L^{-1} NaCl, with an Al_2O_3 concentration $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$ for the three acids and with $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 5 \text{ g.L}^{-1}$ for H_2Phb . The so-called 'pH-isotherms' of the acids were obtained at $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ for H_2Phb , $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ for H_2Proto and $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ for H_2Gal , $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$, and $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl. The binary samples were equilibrated under stirring for 3 days [32,33] before centrifugation at 10 000 rpm for 90 min. Only the top 5 cm supernatant (out of the total 6.5 cm) was collected for analysis to avoid a remixing of small particles with the supernatant after centrifugation.

2.2.5 Determination of the phenolic acid concentration by UV-visible spectroscopy

Absorbance spectra of the acids were recorded in a 1 cm quartz cuvette using a UV2550PC-CE Spectrophotometer (Shimadzu, Marne-la-Vallée, France). UV/Vis spectra were recorded at 20°C between 200 and 600 nm and pH of all studied samples was set to 5 by adding drops of 1 mol.L⁻¹ HCl or NaOH before acquisition. The acid concentrations were determined at 247, 253 and 260 nm for H₂Phb, H₂Proto and H₂Gal, respectively. Acid concentrations in the supernatant were determined from 7-points calibration curves from 8 to 200 µmol.L⁻¹. Some samples were diluted before analysis to meet the calibration curve concentration criterion.

2.2.6 Determination of total Al by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)

The concentration of total aluminum in supernatants was measured by ICP-AES using an Optima 2000 DV Spectrometer (Perking Elmer, Courtabœuf, France) with a 5-points calibration curve (0, 20, 100, 1000, 10 000 ppm). The detection wavelengths for Al were 396.153 nm and 308.215 nm. No dilution was made for analysis.

2.3 THEORY: SURFACE COMPLEXATION MODELING AND INTERFACE DESCRIPTION

The acido-basic properties of the oxide are described in this work using a surface complexation approach with a 2-pK model by equations (1) and (2) with constant K_1 and K_2 , respectively defined as below.

$$\equiv\text{MOH}_2^+ \rightleftharpoons \equiv\text{MOH} + \text{H}^+ \quad K_1 = \frac{[\equiv\text{MOH}][\text{H}^+]}{[\equiv\text{MOH}_2^+]} = {}^{\text{int}}K_1 \exp\left(-\frac{\Delta z F \psi_0}{2RT}\right) \quad (1)$$

$$\equiv\text{MOH} \rightleftharpoons \equiv\text{MO}^- + \text{H}^+ \quad K_2 = \frac{[\equiv\text{MO}^-][\text{H}^+]}{[\equiv\text{MOH}]} = {}^{\text{int}}K_2 \exp\left(-\frac{\Delta z F \psi_0}{2RT}\right) \quad (2)$$

where ψ_0 is the surface potential, depending upon the model chosen to describe the interface, F is Faraday's constant (96485 C.mol⁻¹), R the gas constant (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹), and T the absolute temperature (K), and Δz is the charge changing at the surface. In both equations (1) and (2), $\Delta z = -1$.

The constant capacitance model (CCM) is the simplest description of the interface. In this model, acid adsorption is based on a ligand exchange mechanism. All surface complexes are considered inner-sphere complexes and the background electrolyte ions do not form surface

complexes, so that the relationship between surface charge (σ) and surface potential (ψ_0) is linear [45] :

$$\sigma = C \psi_0 \quad (3)$$

where C is the capacitance (F/m^2) of the system.

Sposito [45] explains that this model cannot be used to describe sorption as a function of ionic strength and that it should be restricted to specifically adsorbing ions forming inner-sphere complexes with little dependence on ionic strength. This model was originally restricted to high ionic strength conditions ($I > 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$) but Lützenkirchen [46] proposed that it can be also applied to lower ionic strengths. This model requires a low number of adjustable parameters, namely C , which is ionic strength dependent, surface site concentration, and the surface acidity constants $^{int}K_1$ and $^{int}K_2$ from reactions (1) and (2).

The double diffuse layer model (DLM) [47,48] describes the interface as composed of a double layer of counter-ions at the surface to compensate surface charge of the particle. The first one, closely linked to the surface, is called 'compact layer'. In the second layer called 'diffuse layer', both counter-ions and co-ions are present and the interactions between the ions and the oxide surface are weaker. The diffuse layer does not migrate with the particle. The potential at the compact/diffuse boundary (shear plane) is called ζ potential.

In the framework of the DLM, surface charge of an oxide in a 1:1 electrolyte is given by:

$$\sigma = \sqrt{8 RT \epsilon_R \epsilon_0 I 10^3} \sinh\left(\frac{z F \psi_0}{2 R T}\right) \quad (4)$$

where ϵ_R is the dielectric constant of the medium (78.5 for water at 298.15 K), ϵ_0 is the vacuum dielectric constant ($8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2.\text{N}^{-1}.\text{m}^{-2}$), z is the electrolyte ion charge, and I is the ionic strength (mol.L^{-1}). Then, expressing σ as a function of the oxide parameters and site concentration leads to:

$$\sigma = \frac{F}{C_s s} \left([\equiv\text{MOH}_2^+] - [\equiv\text{MO}^-] \right) \quad (5)$$

$$\sigma = \frac{F}{C_s s} [\equiv\text{MOH}] \left(\frac{[\text{H}^+]}{^{int}K_1 \exp\left(\frac{F\psi_0}{RT}\right)} - \frac{^{int}K_2 \exp\left(\frac{F\psi_0}{RT}\right)}{[\text{H}^+]} \right) \quad (6)$$

where $[\equiv\text{MOH}]$ is site density (mol.L^{-1}), s is the specific surface area of the oxide ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) and C_s is the oxide concentration (g.L^{-1}).

Rearranging equations (4) and (6), e.g. in the case of the DLM, leads to:

$$\frac{\left(\frac{[H^+]}{\text{int}K_{a1} \exp\left(\frac{F\psi_0}{RT}\right)} - \frac{\text{int}K_{a2} \exp\left(\frac{F\psi_0}{RT}\right)}{[H^+]} \right)}{\left(1 + \frac{[H^+]}{\text{int}K_{a1} \exp\left(\frac{F\psi_0}{RT}\right)} + \frac{\text{int}K_{a2} \exp\left(\frac{F\psi_0}{RT}\right)}{[H^+]} \right)} = \frac{\sqrt{8 \varepsilon \varepsilon_0 RT I 10^3}}{[\equiv\text{MOH}]} \times \frac{C_s s}{F} \times \sinh\left(\frac{F\psi_0}{2RT}\right) \quad (7)$$

The calculation of the ζ potential from ψ_0 is given in [49]:

$$\tanh\left(\frac{ze\zeta}{4 kT}\right) = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4 kT}\right) \exp(-\kappa x) \quad (8)$$

where z is the electrolyte ion charge, e is the elementary charge of electron (1.602×10^{-19} C), k the Boltzmann constant (1.38×10^{-23} J.K⁻¹), κ (nm⁻¹) is the reverse Debye length, and x (nm) is the distance at which ζ potential is measured (approx hydrodynamic radius of the particle).

Practically, the oxide surface charge can be determined either by potentiometric or electrophoretic titrations. The fitting of the data with an appropriate surface complexation model permit to determine the oxide characteristics. Moreover, determining the ‘point of zero charge’ (PZC) of the oxide is of importance. PZC is the pH at which the surface charge of the oxide is nil. Behind this ‘generic’ name are several definitions, depending on the authors and experimental method. The evolution of electrophoretic mobility of particles as a function of pH leads to the determination of the ‘isoelectric point’ (IEP) defined as the pH where the electrophoretic mobility is nil [50]. Potentiometric titrations of the oxide performed at various ionic strengths lead to the determination of the ‘point of zero salt effect’ (PZSE) [42]. The titration curves are modified according to ionic strength [42,51,52] and the intersection point of these curves is defined as PZSE. For pH = PZSE, the cationic and anionic exchange capacities are equal. For pure oxides, with no specific sorption, PZSE and IEP should be equal and they can be merged together under the name PZC.

2.4 RESULTS AND DISCUSSION

2.4.1 Oxide properties

The proton induced surface charges of Al_2O_3 as a function of pH determined by titration are given in Figure IV-2 for three values of ionic strength, which gives PZSE = 8.5. This value is consistent with data published elsewhere for low carbonated surfaces as shown in Table IV-1, where the PZSE values range from 7.5 to 9.6 for aluminum oxide. It is worthy of note that the compiled PZSE values in Kosmulski [53,54] are in the range from 7.6 to 9.4 (not all reported in Table IV-1).

During potentiometric titration, increasing ionic strength resulted in increasing surface charge for $\text{pH} < \text{PZSE}$. Figure IV-2b shows that between pH 7 and 9.5 the influence of ionic strength is small and the curves are linear. Out of this pH range, the slopes increase sharply with ionic strength and especially at high pH (Figure IV-2a), as already presented for pyrogenic alumina [55] and for gibbsite [42].

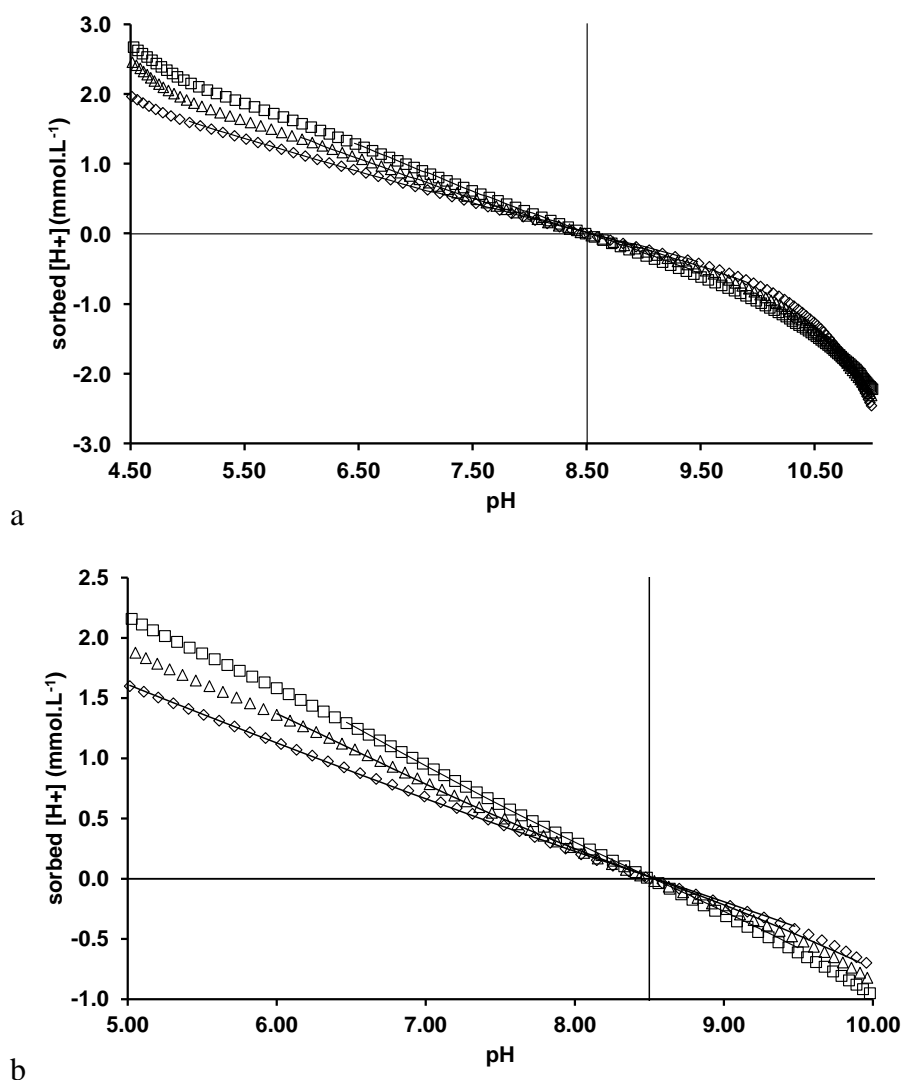


Figure IV-2. Evolution of the proton induced surface charge of commercial $\gamma, \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ during titration for the whole pH range (a) and a zoom around PZSE (b): $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ (diamonds), 0.1 mol.L^{-1} (triangles) and 0.25 mol.L^{-1} (squares) NaCl; titrant, 0.1 mol.L^{-1} NaOH; added volumes, $10 \text{ }\mu\text{L}$; waiting time between 2 additions of titrant, max 5 min; fitted curves using CCM, dotted lines.

Table IV-1: Point of Zero Salt Effect (PZSE) or Isoelectric point (IEP) and site densities determined by other authors for various aluminum oxides

Oxide	PZSE/IEP	Site density (site.nm ⁻²)	Reference
γ -Al ₂ O ₃	8.5 (PZSE)	n.m.	[48]
γ -Al ₂ O ₃	8.7 (PZSE)	1.3	[22]
α -Al ₂ O ₃	9.0 (PZSE)	1.2	[56]
γ -Al ₂ O ₃	8.6 (PZSE)	1.0	[40]
Al ₂ O ₃	7.5 (PZSE)	n.m.	[57,58]
α -Al ₂ O ₃	9.1 (PZSE)	1.3	[59]
α -Al ₂ O ₃	9,4 (PZSE)	8	[60]
Commercial Gibbsite	5.4-6.3 (PZSE)	n.m.	[42]
α -Al ₂ O ₃	9.2 (IEP)	2.56	[28]
α -Al ₂ O ₃	7.2 (IEP)	n.m.	[30]
α -Al ₂ O ₃	6.7 (IEP)	n.m.	[32]
Laboratory made gibbsite	11.3 (IEP)	n.m.	[42]
Commercial gibbsite	9 - 9.6 (IEP)	n.m.	[42]

n.m.: not mentioned

From the potentiometric titration data, the determination of the oxide parameters, namely the acidity constants and site density, was achieved in the framework of the CCM. As some authors used this model with ionic strengths lower than 0.1 mol.L⁻¹ [37,61-63], Lützenkirchen [46] stressed that some precautions must be taken so that this model makes sense under low ionic strength conditions. First, the relationship between the oxide charge (or sorbed H⁺) and pH must be linear, which is verified in this work for the 3 values of ionic strength, as shown in Figure IV-2. Second, the capacitance value must be as low as possible and should theoretically respect

$$C < 2.28 \sqrt{I} \quad (9)$$

Nevertheless, Lützenkirchen [46] indicated that in low ionic strength media, the capacitance values are almost always higher, making their physical sense doubtful. The authors also explained that increasing site density sometimes permits to reach correct capacitance values, but one should pay attention that the site density remains physically reasonable.

The fitted parameters for the potentiometric titrations are given in Table IV-2. The adequacy of the fitting procedure, as expressed by the ratio WSOS/D, is satisfactory. The obtained site density is of the same order of magnitude as published elsewhere [22,28,40]. For the three ionic strengths, the optimized C values do not satisfy condition (9) (see Figure IV-3), but they are of the same order of magnitude or lower than those used by other authors in low ionic strength conditions [37,55,61-64].

Table IV-2: Fitted parameters determined using the CCM, for potentiometric titrations of Al_2O_3 : I , ionic strength (mmol.L^{-1}); pK_w , water ionic product calculated for each ionic strength using Davies equation; C capacitance (F.m^{-2}); $\log^{\text{int}}K_1$, $\log^{\text{int}}K_2$, surface acidity constants (defined in equations 1 and 2); d , site density (in nm^{-2}); and WSOS/D, accuracy parameter of the fit. The mean values (MEAN) and the uncertainty (UNCERT) given by the software are also given.

I (mmol.L^{-1})	$2,28.\sqrt{I}$	pK_w	C (F.m^{-2})	WSOS/D	$\log_{10}^{\text{int}}K_1$	$\log_{10}^{\text{int}}K_2$	d (site. nm^{-2})
10	0.23	13.9	0.90	2.36	-7.40	-9.69	2.55
100	0.72	13.8	1.55	3.47	-7.50	-9.57	1.24
250	1.14	13.6	1.75	1.37	-7.56	-9.49	1.45
MEAN					-7.5	-9.6	1.7
UNCERT					0.1	0.6	0.7

As shown in Table IV-2, the surface acidity constants ($\log^{\text{int}}K_1$ and $\log^{\text{int}}K_2$) and the site density do not vary with ionic strength. Lützenkirchen [46] also pointed out a linear relationship between C and $\log I$, as well as between $\log^{\text{int}}K_1$ and $\log I$, and between $\log^{\text{int}}K_2$ and $\log I$. In our case, this linear relationship is verified for C and $\log I$, as shown in Figure IV-3. These results validate the use of the CCM for our sorption studies in the range $10 < I$ (mmol.L^{-1}) < 250 .

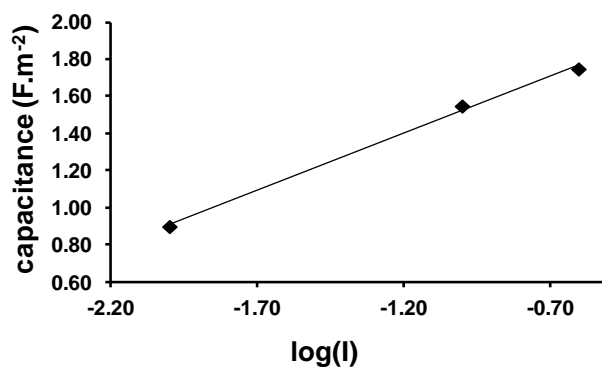


Figure IV-3. Fitted capacitance value (F.m^{-2}) as a function of logarithm of ionic strength. Experimental conditions, see Figure IV-2.

Electrophoretic mobilities of Al_2O_3 particles were determined at ionic strengths 0.01 and 0.05 mol.L^{-1} NaCl (Figure IV-4). The electrophoretic data were fitted using the DLM to determine the acido-basic constants of the oxide. Surface potential ψ_0 can be estimated from the electrophoretic measurements, because the electrophoretic mobility of a particle is representative of the potential at the shear plane (ζ potential), which is approximately located at the boundary between the compact and the diffuse layers. Electrophoretic mobilities are related to ζ potential using Henry's equation (10), assuming no relaxation effect [65].

$$\mu_{\text{ep}} = \frac{2 \zeta \epsilon_R}{3 \eta} f(\kappa r) \quad (10)$$

where η is the viscosity, and r is the particle radius. Henry's function $f(\kappa r)$ is monotonously varying with the κr product and takes values from 1 to 1.5 when κr varies from 0 to the infinite, respectively. The reverse Debye length κ^{-1} is calculated by:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_R k T}{e^2 N_A \sum_i c_i^\infty z_i^2}} \quad (11)$$

where N_A is the Avogadro's number ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), c_i^∞ the ion concentration in the electrolytic solution (mol.m^{-3}), z_i , the ion valence. For water at 25 °C, $\epsilon_R = 78.5$ and $\eta = 0.88 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$, so that :

$$\kappa^{-1} \approx \frac{0.304}{\sqrt{I}} (\text{nm}) \quad (12)$$

Oshima [66] proposed an approached expression for Henry's function, valid for all κr values and inducing a systematic error inferior to 1%:

$$f(\kappa r) = 1 + \frac{1}{2 \left(1 + \frac{\delta}{\kappa r} \right)^3} \quad (13)$$

where δ is calculated using:

$$\delta = \frac{2.5}{1 + 2 \exp(-\kappa r)} \quad (14)$$

Equations (10) to (14) permit to convert experimental electrophoretic mobility into 'experimental ζ potential' (ζ_{exp}). Equations (7) and (8) were used to determine 'calculated ζ potential' (ζ_{calc}). The values $^{\text{int}}K_1$ and $^{\text{int}}K_2$ were determined by minimizing the sum of squares between ζ_{exp} and ζ_{calc} . The best fit yields $\log^{\text{int}}K_1 = - 8.9$, $\log^{\text{int}}K_2 = - 10.1$, which yields $\text{IEP} = 9.5$.

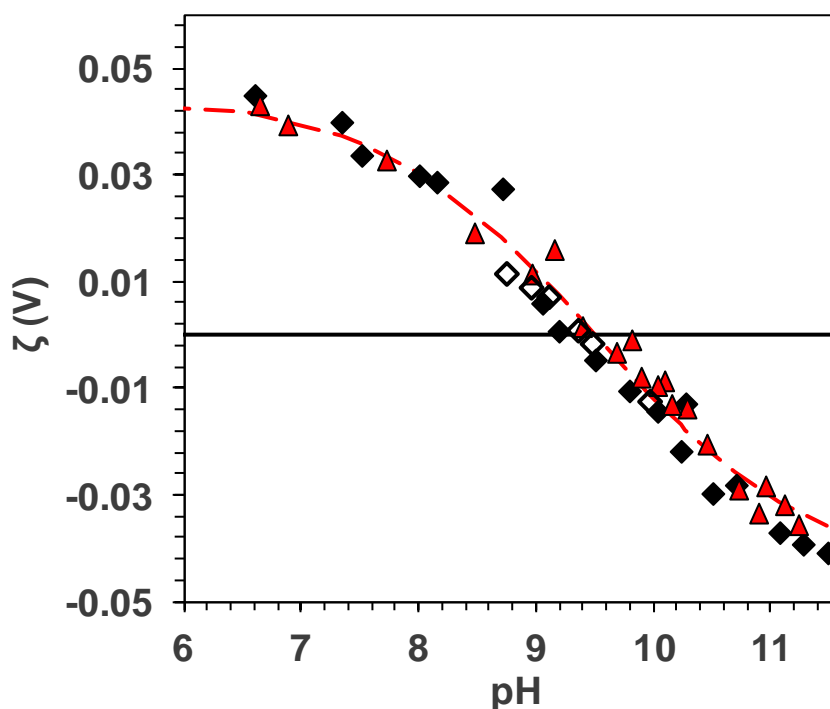


Figure IV-4. Experimental zeta potential ζ (V) of Al_2O_3 particles as a function of pH: $\text{C}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl (red triangles) and 0.01 mol.L^{-1} NaCl (open and filled diamonds, representing two stock suspensions of Al_2O_3); total sample volume 100 mL; volume of each analyzed sample, 200 μL ; titrant, 1 mol.L^{-1} HCl or NaOH; waiting time between 2 additions of titrant, 5 min; the error bars are covered by the symbol size.

The IEP value determined in this work is within the range of data reported by others [28,42] (see Table IV-1) and with the compilation of data [53,54,67]. As presented in Figure IV-4, changing ionic strength in the range 10-50 mmol.L^{-1} impacts only very slightly the electrophoretic mobility of particles, and the IEP does not significantly depend on ionic strength under these conditions. It is to be noted that it was not possible to work under higher ionic strength because of Joule effect in the zetameter cell, despite the use of a low voltage (50 V) and of a special cell (ZEN 1010, Malvern) designed for high concentration suspensions. Moreover, Naveau *et al.* [51] mentioned the difficulty to measure electrophoretic mobility of particles for pH close to the PZC because of flocculation and aggregation at this pH. This, however, was not observed in this study.

There is a significant difference between obtained IEP 9.5 and PZSE 8.5. Such a difference was scarcely already reported for Al(III) and Fe(III) oxides [42,45,52,62]. It could be attributed to the presence of side reactions during titration, e.g. dissolution, precipitation,

hydrolysis of aluminum species (for example the formation of polynuclear complexes of aluminum), influence of surface impurities, and defects on the oxide surface [42] but these processes are not much documented. The presence of an initial surface charge at the beginning of potentiometric titration may also lead to a slight difference [43].

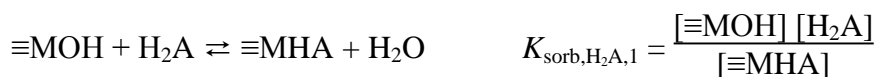
IEP and PZSE values are different as ions adsorb specifically. Na^+ and Cl^- are used in this work as background ions during potentiometric titrations and electrophoretic measurements. Parks [68] proposed that Na^+ do not sorb specifically onto Al_2O_3 , meaning that its sorption onto Al_2O_3 particles is reversible. Similarly, Alliot *et al.* [25] showed that Na^+ did not sorb significantly onto $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at pH 5 whereas Cl^- does. On the contrary, Adekola *et al.* [42] suggested that Na^+ sorbs onto Al_2O_3 , shifting the IEP to higher values. These authors performed several titrations using potentiometry and electrophoretic mobility measurements on two gibbsite samples (commercial and laboratory made). Their study was carried on in different laboratories and with different experimental parameters such as ionic strength, salt composition, volume of titrant and time interval between two added aliquots. The range for PZSE values (5.4–6.3) between the various laboratories and experimental conditions is wider than the range for IEP values (9.0-9.6).

As a conclusion, the difference observed in the present study between IEP and PZSE is most probably due to the heterogeneity of the oxide, either phase heterogeneity, as this oxide is made of γ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, or because of the presence of impurities, or of the background electrolyte ions.

2.4.2 Sorption isotherms of phenolic acids onto Al_2O_3

Sorption isotherms at pH 5.0 of H_2Proto and H_2Gal onto Al_2O_3 are very similar except that sorption of H_2Gal clearly exhibit two plateaus, which is not so clear for H_2Proto . This point will be discussed in the following.

Figure IV-5 shows the experimental data and the fitting curve for sorption of H_2Phb and H_2Proto using the oxide parameters previously determined in the framework of the CCM. In this first fitting procedure only one surface species was considered, even for sorption of H_2Proto . The following surface reaction, as already suggested by Stumm *et al.* [69], was considered:



$$K_{\text{sorb,H}_2\text{A},1} = {}^{\text{int}}K_{\text{sorb,H}_2\text{A},1} \exp\left(-\frac{\Delta z F \psi_0}{2RT}\right) \quad (15)$$

where H_2A stands for the studied phenolic acid figuring only its two lower pKa. Here $\Delta z = 0$ and Boltzmann factor is unity.

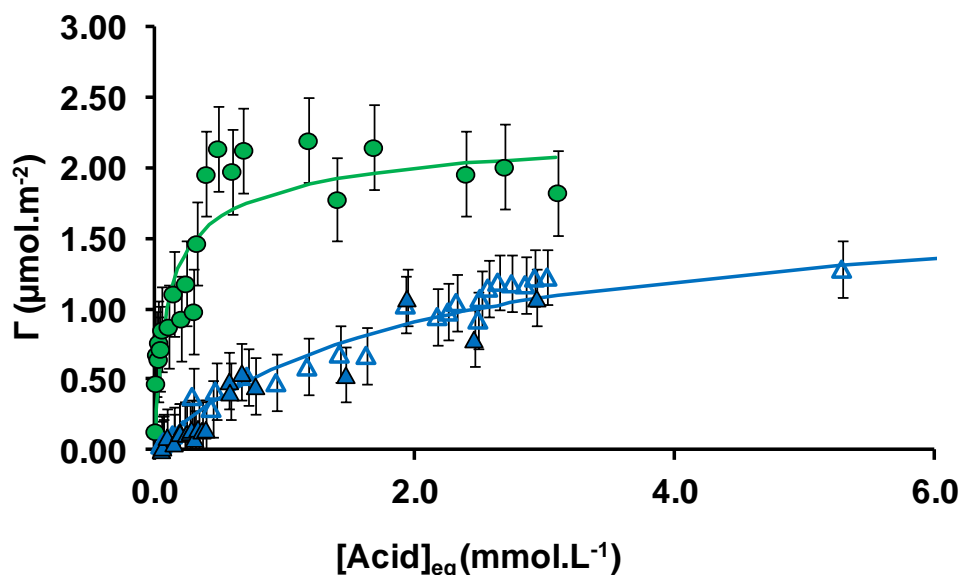


Figure IV-5. Sorption isotherms of H_2Phb and H_2Proto onto aluminum oxide, $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl, pH 5.0: green circles, H_2Proto , $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$; open triangles, H_2Phb , $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 5 \text{ g.L}^{-1}$; filled triangles, H_2Phb , $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$; plain lines represent fitted curves obtained with the CCM. The error bars represent experimental uncertainty.

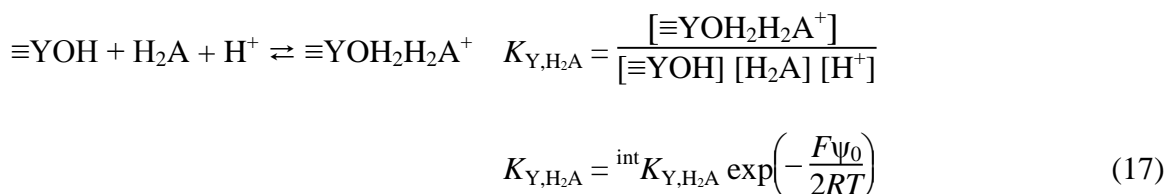
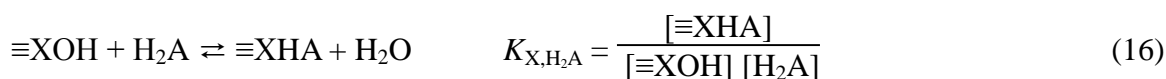
As shown in Figure IV-4, sorption of H_2Phb onto Al_2O_3 is not influenced by alumina concentration in the range $0.5 < C(\text{Al}_2\text{O}_3) (\text{g.L}^{-1}) < 5$. Sorption of H_2Phb and H_2Proto are showing Langmuirian shapes. Based on a aluminol site density of 1.7 site.nm^{-2} , the saturation plateaus obtained in Figure IV-5 correspond to $\approx 52 \%$ and $\approx 68 \%$ of this density for the cases of H_2Phb and H_2Proto , respectively. At pH 5, the sorption constant ($\log K_{\text{sorb,H}_2\text{A},1}$) for H_2Proto determined with FITEQL using equation (15) is one and a half time higher than that for H_2Phb (Table IV-3). Sorption capacities for H_2Proto and H_2Phb from this work (see Table IV-3) are in fair agreement with otherwise published data [27,32,33].

Table IV-3: Sorption characteristics for H₂Phb and H₂Proto/oxide systems from this work and published data considering one surface species.

Acid	Oxide	$\log K_{\text{sorb}, \text{H}_2\text{A}, 1}$	Γ_{max} ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)	pH	I (mmol.L^{-1}) - medium	Model	Ref
H ₂ Phb	Al ₂ O ₃	0.4	1.8	5	0.5-NaCl	Langmuir	[32]
H ₂ Phb	Fe ₂ O ₃	2.9	1.2	5.5	50-NaClO ₄	Langmuir	[27]
H ₂ Phb	Al ₂ O ₃	3.4 ± 0.1	1.8 ± 0.1	5	10-NaCl	CCM	This work
H ₂ Proto	Al ₂ O ₃	1.8	1.1	5	0.5-NaCl	Langmuir	[33]
H ₂ Proto	Al ₂ O ₃	5.4 ± 0.1	2.0 ± 0.1	5	10-NaCl	CCM	This work

The lower sorption constant determined for H₂Phb as compared to H₂Proto is consistent with the work by Das *et al.* [32], who showed, using diffuse reflectance infrared Fourier-transformed spectroscopy, that OH_{phen} of H₂Phb is not involved in sorption onto Al₂O₃ and that the complex formed is outer-sphere at pH 5. Guan *et al.* [35] also argued that the presence of two adjacent OH groups on the aromatic ring increases sorption, as it creates a second sorption possibility, in a chelate mode. Indeed, Guan *et al.* [35] and Borah *et al.* [33] showed using ATR-FTIR, that OH_{phen} is involved in surface complexation of H₂Proto onto Al₂O₃, as pH increases. As a consequence, the implication of OH_{phen} for sorption of H₂Proto could create another sorption possibility that does not exist in H₂Phb involving the catechol group. Moreover, Hidber *et al.* [11] showed that increasing the number of OH_{phen}, lead to increasing sorption onto Al₂O₃ between pH 4 and 10. But these authors worked with molecules in which the carboxylate and one phenolate are adjacent functional group on the aromatic ring (which is not the case in this study). However the same conclusion seems to be drawn here, even if the phenolate and carboxylate groups are not adjacent on the aromatic ring.

Sorption of H₂Gal onto Al₂O₃ was also fitted using CCM parameters of Al₂O₃, but considering that two surface sites are available for H₂Gal, and that the acidities of both sites have the same protolytic properties because only one amphoteric site was evidenced by potentiometric titration. Thus the following two surface reactions were considered:



The latter one could be rewritten without a change in surface charge:

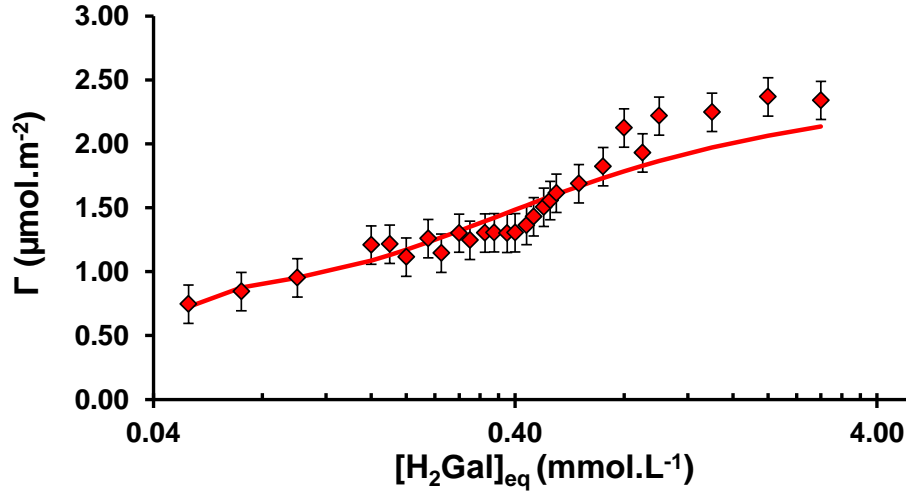
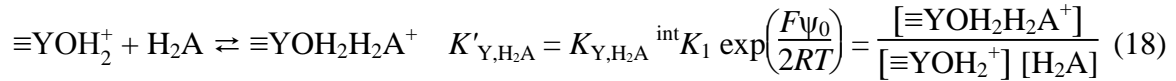


Figure IV-6. Sorption isotherm of H₂Gal onto Al₂O₃ (red diamonds) and fitted curve using obtained with FITEQL software in the framework of the CCM parameters for Al₂O₃ (plain line). $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl, pH 5.0, $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$. The error bars represent experimental uncertainty.

The fitted curve is given in Figure IV-6 and leads to $\log K_{\text{X,H}_2\text{Gal}} = 4.7 \pm 0.1$ and $\log K_{\text{Y,H}_2\text{Gal}} = 13.9 \pm 0.7$. The experimental data obtained for H₂Proto were also fitted using the same fitting procedure as for H₂Gal, i.e. with two sorption sites and two surface species. The results for H₂Proto are given in Figure IV-7 and lead to $\log K_{\text{X,H}_2\text{Proto}} = 4.3 \pm 0.1$ and $\log K_{\text{Y,H}_2\text{Proto}} = 14.0 \pm 0.7$, but is not completely satisfactory. For both H₂Proto and H₂Gal, the constants determined for species $\equiv\text{XAH}$ are very close to that determined previously for H₂Phb (see Table IV-3). The reason for the implication of two surface sites in the case of sorption of H₂Gal was not elucidated here.

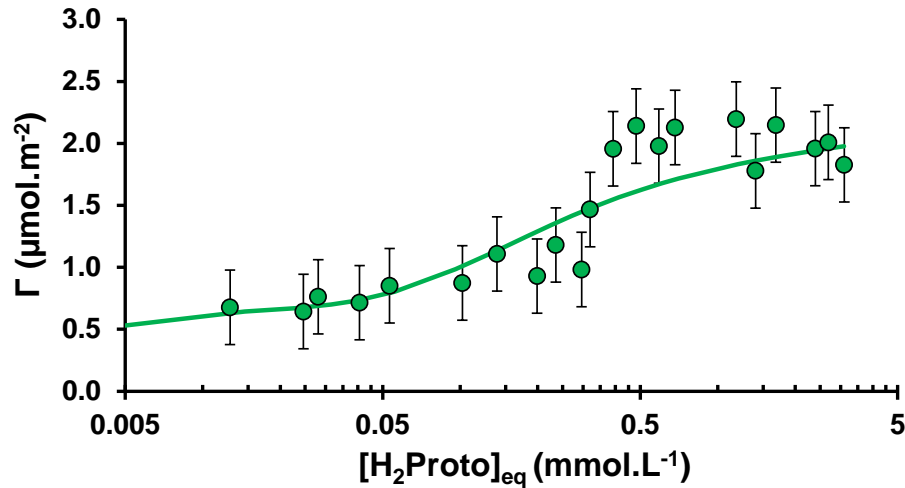


Figure IV-7. Sorption isotherm of H₂Proto onto Al₂O₃ (green circles) and fitted curve obtained using CCM parameters for Al₂O₃ (plain line). $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$, pH 5.0, $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$. The error bars represent experimental uncertainty.

2.4.3 Influence of pH on the sorption of the phenolic acids onto Al₂O₃

The sorption of the acids were also studied at a fixed concentration as a function of pH. For each acid, this concentration was chosen with respect to the onset of the saturation plateau.

As shown in Figure IV-8, and in agreement with literature data reported for Al₂O₃ [28,32] and goethite [24], sorption of H₂Phb onto oxides decreases with increasing pH. In addition to previously retained $\equiv\text{MHPb}$ surface species ($\log K_{\text{sorb}, \text{H}_2\text{Phb},1} = 3.4$) at pH 5, two other sorbed species were taken into account to fit the data using the CCM:

$$\begin{aligned} \equiv\text{MOH} + \text{H}_2\text{A} + \text{H}^+ &\rightleftharpoons \equiv\text{MOH}_2\text{H}_2\text{A}^+ & K_{\text{sorb},\text{H}_2\text{A},2} &= \frac{[\equiv\text{MOH}_2\text{H}_2\text{A}^+]}{[\equiv\text{MOH}] [\text{HA}] [\text{H}^+]} \\ K_{\text{sorb},\text{H}_2\text{A},2} &= {}^{\text{int}}K_{\text{sorb},\text{H}_2\text{A},2} \exp\left(-\frac{F\psi_0}{2RT}\right) \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \equiv\text{MOH} + \text{H}_2\text{A} &\rightleftharpoons \equiv\text{MA}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ & K_{\text{sorb},\text{H}_2\text{A},3} &= \frac{[\equiv\text{MA}^-] [\text{H}^+]}{[\equiv\text{MOH}] [\text{H}_2\text{A}]} \\ K_{\text{sorb},\text{H}_2\text{A},3} &= {}^{\text{int}}K_{\text{sorb},\text{H}_2\text{A},3} \exp\left(\frac{F\psi_0}{2RT}\right) \end{aligned} \quad (20)$$

The fitted parameters were $\log K_{\text{sorb},\text{H}_2\text{A},2}$ and $\log K_{\text{sorb},\text{H}_2\text{A},3}$, the other parameters are taken from Table IV-2 and Table IV-3. The obtained values for H₂Phb were $\log K_{\text{sorb},\text{H}_2\text{Phb},2} = 10.8 \pm 0.8$ (for $\equiv\text{MOH}_2\text{H}_2\text{Phb}^+$) and $\log K_{\text{sorb},\text{H}_2\text{Phb},3} = -0.1 \pm 0.1$ (for $\equiv\text{MPhb}^-$). The resulting fitted

curve is represented in Figure IV-8. Sorption of H₂Proto at a fixed concentration as a function of pH is given in Figure IV-9 together with literature data for H₂Proto and catechol.

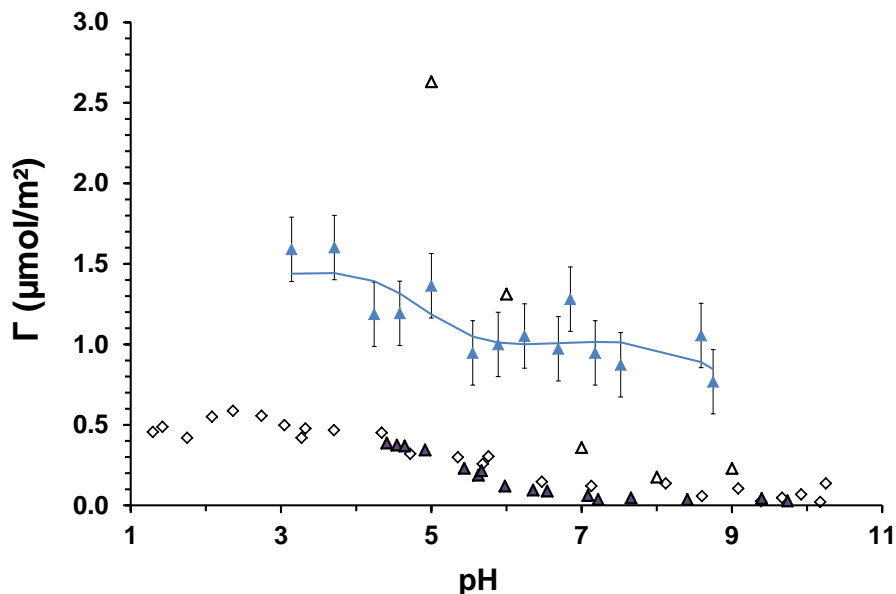


Figure IV-8. Sorption of H₂Phb onto Al and Fe oxides as a function of pH from this work (blue triangles, $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$, $[\text{H}_2\text{Phb}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), and literature (black diamonds and triangles): the plain line represents the fitted curve obtained using the CCM; filled triangles, Hidber *et al.* [11] $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 60 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KNO}_3$, $[\text{H}_2\text{Phb}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; open triangles, Das *et al.* [32] $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 33 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$, $[\text{H}_2\text{Phb}] = 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; open diamonds, Gu *et al.* [24] $C(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$, $[\text{H}_2\text{Phb}] = 0 - 4.3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

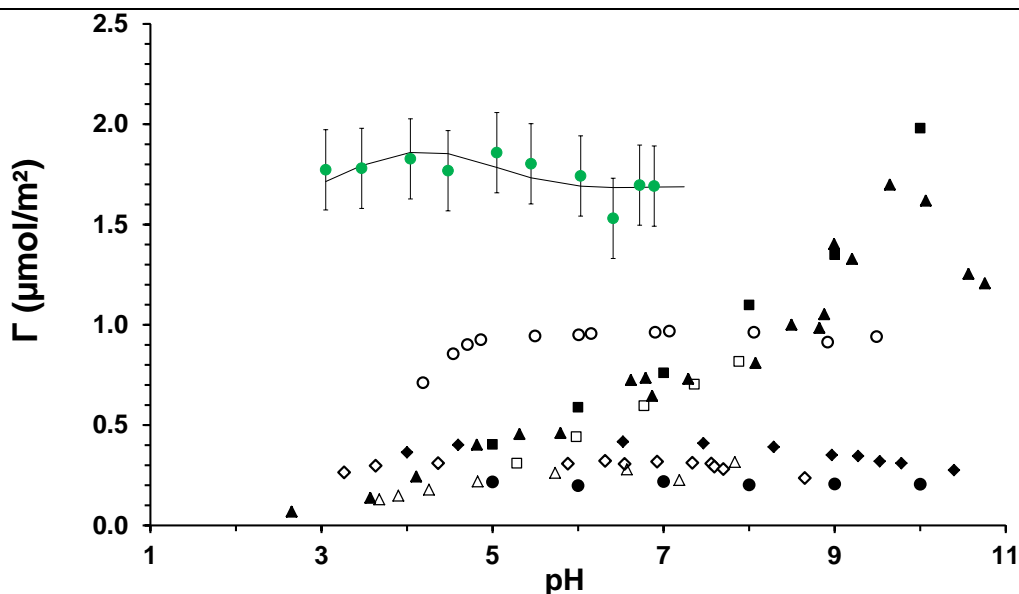


Figure IV-9. Sorption of H₂Proto and catechol (1,2 dihydroxybenzene) onto Al and Fe oxides as a function of pH from this work (green circles, C(Al₂O₃) = 0.5 g.L⁻¹, I = 0.01 mol.L⁻¹ NaCl, [H₂Proto] = 8 × 10⁻⁴ mol.L⁻¹) and literature: Plain line represents fitted curve using the CCM; open circles, Hidber *et al.* [11], C(Al₂O₃) = 60 g.L⁻¹, I = 0.01 mol.L⁻¹ KNO₃, [H₂Proto] = 10⁻³ mol.L⁻¹; Filled circles, Borah *et al.* [33], C(Al₂O₃) = 33 g.L⁻¹, I = 5 × 10⁻⁵ mol.L⁻¹ NaCl, [H₂Proto] = 2 × 10⁻⁴ mol.L⁻¹; open diamonds, Evanko & Dzombak [29], C(goethite) = 1.6 g.L⁻¹, I = 0.01 mol.L⁻¹ NaCl, [H₂Proto] = 5 × 10⁻⁵ mol.L⁻¹; filled diamonds, Davis & Leckie [70], C(goethite) = 6.9 × 10⁻⁴ mol.L⁻¹, I = 0.1 mol.L⁻¹ NaNO₃, [H₂Proto] = 2 × 10⁻⁵ mol.L⁻¹; open squares, Kummert & Stumm [22], C(α-Al₂O₃) = 2.27 g.L⁻¹, I = 0.1 mol.L⁻¹ NaClO₄, [Catechol] = 0.4 × 10⁻³ mol.L⁻¹; filled squares, Borah *et al.* [33], C(Al₂O₃) = 33 g.L⁻¹, I = 5 × 10⁻⁵ mol.L⁻¹ NaCl, [Catechol] = 4 × 10⁻⁴ mol.L⁻¹; filled triangles, Gu *et al.* [24], C(α-Fe₂O₃) = 2 g.L⁻¹, I = 0.01 mol.L⁻¹ NaCl, [Catechol] = 0–4.3 × 10⁻⁴ mol.L⁻¹; open triangles, Evanko & Dzombak [29], C(goethite) = 1.6 g.L⁻¹, I = 0.01 mol.L⁻¹ NaCl, [Catechol] = 5 × 10⁻⁵ mol.L⁻¹.

Figure IV-9 shows that sorption of H₂Proto remains approximately constant between pH 3 and 7, consistently with results obtained for various aluminum and iron oxides [22,24,29,33,70]. Evanko *et al.* [29] found a maximum sorption in the pH range 5-7. Contrary to H₂Proto, catechol sorption increases with pH, because of the implication of the phenolate groups on sorption, which is very weak below pH 5.

As for H₂Phb, in addition to previously retained ≡MHProto surface species (logK_{sorb,H₂Proto,1} = 5.4) at pH 5, two other sorbed species must be taken into account to fit the data with FITEQL (see above). The obtained values for H₂Proto were logK_{sorb,H₂Proto,2} = 9.2 ±

0.2 and $\log K_{\text{sorb,H}_2\text{Proto},3} = 0.2 \pm 0.1$ for $\equiv\text{MOH}_2\text{H}_2\text{Proto}^+$ and $\equiv\text{MProto}^-$, respectively. Consistently with [28], this study shows that increasing the number of OH groups on the aromatic ring leads to high sorption over a higher pH range. Indeed, sorption of H₂Proto (2 OH_{phen}) remains high over a large pH range (from pH 3 to 7.5), whereas sorption of H₂Phb (1 OH_{phen}) decreases with pH.

In this study, it was not possible to work with pH higher than 7.5 with H₂Proto, because an irreversible chemical change occurred above this pH. Binary systems containing H₂Proto were stirred for 3 days, centrifuged and all the supernatants of samples equilibrated at pH > 7.5 were irreversibly brown colored and the UV-vis spectra of supernatant were modified. These changes could be attributed to complexation with dissolved aluminum or to degradation to H₂Proto with increasing pH, as it is the case for H₂Gal [9,71,72]. Indeed, it was also shown that H₂Proto could be degraded upon exposition to H₂O₂, O₂ or UV light [73].

Sorption of H₂Gal was also studied as a function of pH, for a fixed acid concentration, as shown in Figure IV-10. It can be seen that sorption of H₂Gal does not vary significantly as a function of pH between pH 3.5 and 7.0, as reported by Evanko *et al.* for goethite [29]. However, it is difficult to evidence a clear trend as data dispersion is high and as H₂Gal is degraded when pH is higher than 6.5.

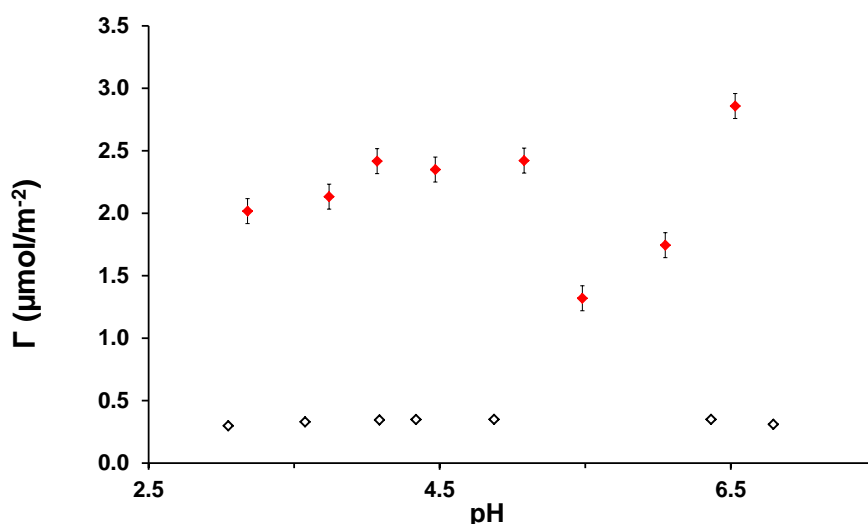


Figure IV-10. Sorption of H₂Gal onto Al and Fe oxides as function of pH: red diamonds, this work, $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$, $[\text{H}_2\text{Gal}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; open diamonds, Evanko *et al.* [29], $C(\text{goethite}) = 1.6 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{Gal}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. The error bars represent experimental uncertainty.

2.4.4 Influence of the acids on the solubility of Al₂O₃

The dissolution of Al₂O₃ at pH 5.0 in the presence of a phenolic acid was estimated by determining the concentration of total aluminum in the supernatant after centrifugation by ICP-AES. The evolution of [Al]_{tot} as a function of the nature and concentration of acid is given in Figure IV-11, together with theoretical dissolutions for different Al₂O₃ phases (calculated from the thermodynamic constants given in Table IV-4) and experimental Al₂O₃ dissolution when no ligand is added.

As presented in Table IV-4, dissolution of aluminum oxides depends on the pH of the medium: it is limited in the neutral pH region whereas it is higher for pH below 5 or above 8 [11,13,63,74]. Figure IV-11 shows that experimental Al₂O₃ dissolution without acid is of the same order of magnitude as that calculated for α-Al₂O₃ and bayerite. It is lower than that calculated for γ-Al₂O₃, in agreement with Lefèvre *et al.* [41], who showed its surface is not stable in time. These authors [41] showed that within 4 days of hydration, a boehmite phase was formed at the oxide surface.

Table IV-4. Stability constants at 25°C for different Al₂O₃ phases and solution speciation of Al.

Oxide	Stability constant for Al ₂ O ₃ phases		Ref
	Reactions	log β (I = 0)	
Corundum-α	α-Al ₂ O ₃ + 6 H ⁺ ⇌ 2 Al ³⁺ + 3 H ₂ O	18.33	[75]
Corundum-γ	γ-Al ₂ O ₃ + 6 H ⁺ ⇌ 2 Al ³⁺ + 3 H ₂ O	21.49	[76]
Boehmite	AlOOH + 3 H ⁺ ⇌ Al ³⁺ + 2 H ₂ O	7.74	[77]
Bayerite	Al(OH) ₃ + 3 H ⁺ ⇌ Al ³⁺ + 3 H ₂ O	8.65	[77]
Gibbsite	α-Al(OH) ₃ + 3 H ⁺ ⇌ Al ³⁺ + 3 H ₂ O	10.59	[77]
Solution speciation of Al(III)			
	Reactions	log β _H ⁺ (I = 0)	Ref
	α-Al ₂ O ₃ + 6 H ⁺ ⇌ 2 Al ³⁺ + 3 H ₂ O	18.33	[75]
	Al ³⁺ + H ₂ O ⇌ AlOH ²⁺ + H ⁺	-4.95	[78]
	Al ³⁺ + 2 H ₂ O ⇌ Al(OH) ₂ ⁺ + 2 H ⁺	-10.58	[78]
	Al ³⁺ + 3 H ₂ O ⇌ Al(OH) ₃ + 3 H ⁺	-16.42	[78]
	Al ³⁺ + 4 H ₂ O ⇌ Al(OH) ₄ ⁻ + 4 H ⁺	-23.11	[78]

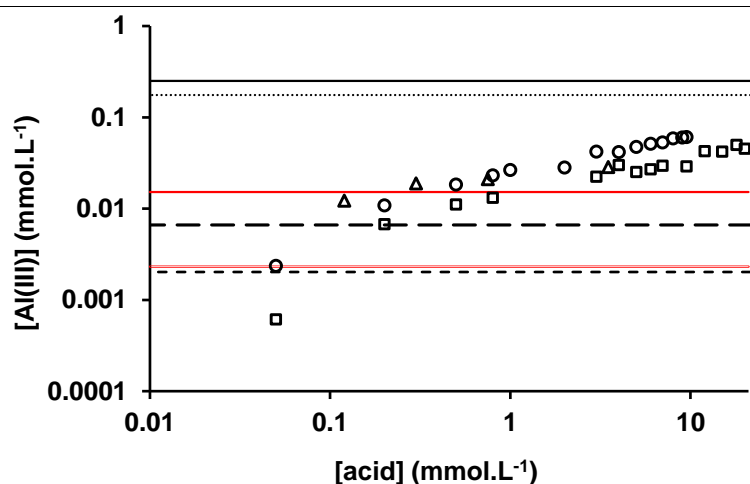


Figure IV-11. Estimation of Al_2O_3 solubility as a function of acid nature and concentration at pH 5.0, $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$. $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl: H_2Phb (open triangles), H_2Proto (open circles), H_2Gal (open squares); the dissolution range of Al_2O_3 sample is within the red lines (this work, 6 different stock suspensions); the black lines correspond to theoretical dissolution of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (plain line), gibbsite (dotted line), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (long dashed line), and bayerite (dashed line).

In this work, $[\text{Al}]_{\text{tot}}$ in the supernatant slightly increases as acid concentration increases, at a similar rate for both acids. This evidences that sorption of phenolic acids slightly favors Al_2O_3 dissolution because of $\text{Al(III)}/\text{acid}$ interaction. In the absence of ligand, dissolution kinetics is controlled by the surface bound protons [10]. Furrer & Stumm [10] and Stumm [79] showed that organic acids favor oxide dissolution as they form strong complexes with Al(III) and Fe(III) , thus inducing their detachment from the surface. More precisely, organic ligands that bind in a mononuclear (only one atom from the surface is involved), multidentate (2 atoms of the ligand are involved), inner-sphere manner significantly increased mineral dissolution [13] by bringing electron density into the coordination sphere of the surface metal. This process weakens the Al-O bond and enhances the release of the metal ion into the bulk solution [11]. By contrast, ligands interacting with the surface atoms in a binuclear, multidentate manner tend to inhibit mineral dissolution as the energy needed to detach simultaneously two Al(III) , or Fe(III) , atoms from the oxide matrix is higher than the one needed to detach one matrix ion [11,13,79]. Formation of five and six-membered chelate rings (for example with oxalate, catechol, malonate and salicylate) enhanced the dissolution reaction [10]. Some exception can, however, be found; Molis *et al.* [14] showed that sorption of salicylate onto gibbsite occurs via both monodentate and chelate mode and that binuclear

complexes are formed, whereas oxide dissolution is favored as salicylate concentration increases in their study.

Bidentate complexes, *via* the carboxylate function, were evidenced for sorption of H₂Phb onto goethite [31], and onto hematite [27] and for sorption of H₂Proto onto aluminum hydroxide [35]. Kung & Mc Bride [27] showed that H₂Phb was sorbed onto hematite via the carboxylate group. However, Kung & Mc Bride [27] showed that binuclear complexes were formed as H₂Phb sorbs onto hematite, which should not promote dissolution of the oxide. Guan *et al.* [35] showed that bidentate mononuclear complexes were formed between H₂Proto and Al₂O₃ surface sites involving the carboxylate group of the acid for low pH. They also showed that, as pH increases, the two phenolate groups of H₂Proto are involved for sorption of this acid onto Al₂O₃. The same conclusions were drawn by Borah *et al.* [33].

As a finale, in this work, the increase in Al₂O₃ dissolution with acid concentration argues in favor of mononuclear bidentate complexes formation, i.e. complexes involving only one Al atom of the surface and 2 oxygens from the carboxylic function. Moreover, the formation of five membered chelate rings involving Al(III) and two O_{phen} could be contemplated for H₂Proto.

An attempt of fitting experimental [Al]_{tot} obtained in the two binary H₂Proto/Al₂O₃ and H₂Phb/Al₂O₃ systems was carried on, using speciation presented in Table IV-4. In this calculation, pure α-Al₂O₃ was considered and sorption of the acid was neglected. The considered reaction for the complex formation was:



Where HA⁻ is the carboxylate form of H₂Phb or H₂Proto.

[HA⁻] was determined from:

$$[\text{HA}^-] = \frac{[\text{H}_2\text{A}]_{\text{tot}}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{\text{Ka}}}$$

Experimental [Al]_{tot} were fitted using:

$$[\text{Al}]_{\text{tot}} = [\text{Al}^{3+}] (\alpha + \beta_{\text{AlHA}^{2+}} [\text{HA}^-])$$

where

$$\alpha = \left(1 + \sum_{n \geq 1} \frac{\beta_{H^+,n}}{[H^+]^n} \right)$$

The value of $\log_{10}\beta_{AlHA^{2+}}$ were determined for the three acids by minimizing sum of squares between experimental data and calculation. The results are presented in Figure IV-12a and $\log_{10}\beta_{AlHA^{2+}} = 3.4$ was obtained for H₂Phb and H₂Proto and $\log_{10}\beta_{AlHA^{2+}} = 2.8$ was obtained for H₂Gal. The fitting may appear as satisfactory but the repartition of the residual is clearly biased.

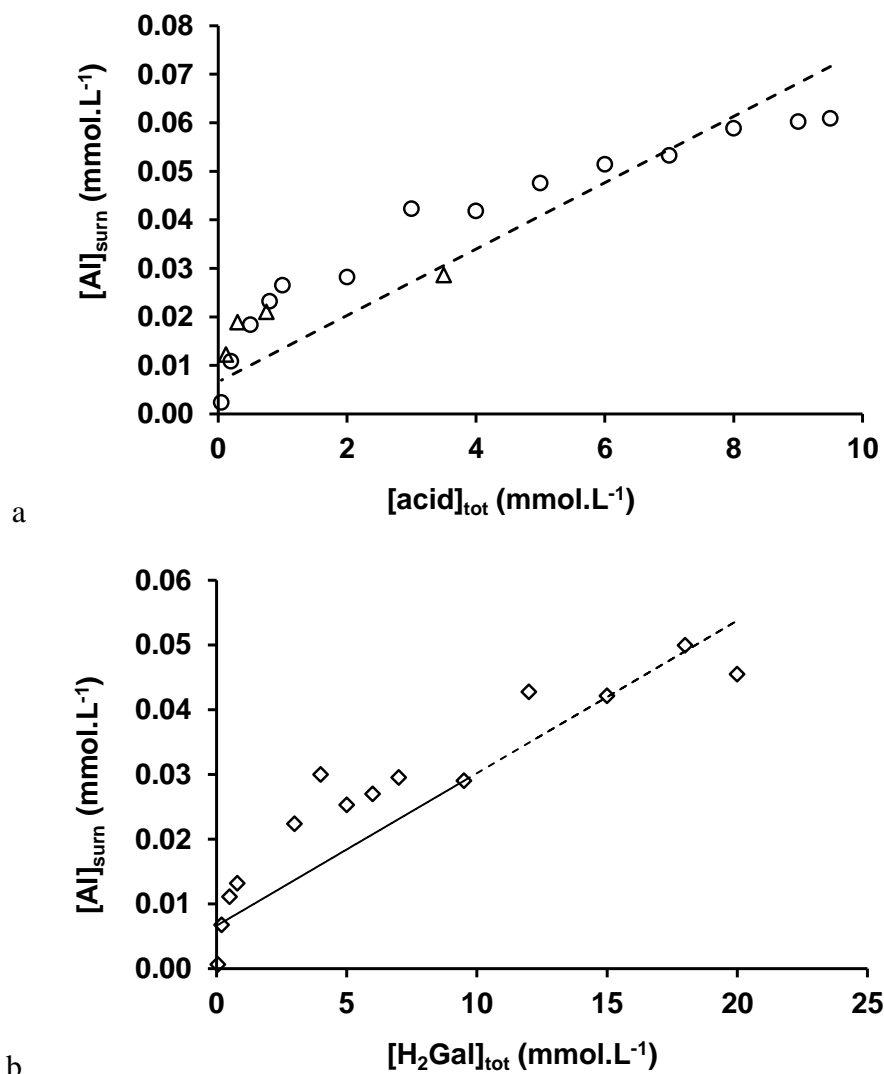


Figure IV-12. Evolution of $[Al]_{tot}$ in supernatants as a function of acid concentration for (a) H₂Phb (open triangles) and H₂Proto (open circles) and (b) H₂Gal (open diamonds), $C(Al_2O_3) = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$ and $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl pH 5.0. The curve calculated with speciation data from Table IV-4 is represented in dashed line.

For H₂Phb and H₂Proto, the experimental dissolution rate is higher than expected from calculation, as acid concentration is below 4 mmol.L⁻¹. However, as acid concentration further increases, the dissolution rate becomes lower. Furthermore, the dissolution curve, calculated with speciation data from Table IV-4 should be linear and is clearly biased. This suggests that the formation of $AlHA^{2+}$ complex is not the only process occurring in alumina dissolution. For low surface coverage ($[H_2A] < 4 \text{ mmol.L}^{-1}$), sorption of acids favors Al_2O_3 dissolution as explained before, but for high surface coverage, the dissolution process is slowed down possibly because $AlHA^{2+}$ complex formed in solution can be sorbed onto the surface site, but also because the ligand exchange on the surface is very rapid (as ligand concentration is very

high and all surface sites are occupied) and do not permit the detachment of Al atom from the surface. The amount of dissolved Al as a function of H₂Gal concentration is given in Figure IV-12b and the correlation between [Al] and [H₂Gal] is not linear but the 'passivation process', previously observed for the two other acids, occurs at acid concentration higher than 4 mmol.L⁻¹. Pyromellitic acid [13] (1,2,4,5-benzenetricarboxylic acid) and maleic acid [61] (Z-butenedioic acid) were shown to inhibit alumina dissolution when they are strongly associated with the alumina surface; it is worthy of note that contrary to our work, the inhibition of dissolution was observed for all studied concentrations for pyromellitic [13] and maleic [61] acids.

Stumm [69] established a linear free energy relationship between the sorption constant of acids with aluminum oxide and complexation constant of Al by the acids. However in this work, the difference in sorption strength between H₂Phb and H₂Proto does not appear in the oxide dissolution, as the amount of dissolved Al is of the same order of magnitude for the two acids (see Figure IV-11), thus the use of the linear correlation proposed by Stumm *et al.* [69] is not straightforward.

2.5 CONCLUSION

The characterization of Al₂O₃ particles emphasized a difference in the PZSE (pH 8.5) and IEP (pH 9.5) values that can be caused by the heterogeneity of the oxide (presence of two crystallographic phases and potentially of impurities). At pH 5.0, two sorption sites were evidenced for sorption of H₂Gal onto Al₂O₃. The affinity of H₂Phb toward Al₂O₃ surface sites was lower than that of H₂Proto, consistently with published data. Sorption of H₂Phb decreased as a function of pH, whereas sorption of H₂Proto remained approximately constant in pH range 3-7, also consistently with published data. For both binary systems, three surface complexes were taken into account to describe their properties. Al₂O₃ dissolution was favored in the presence of phenolic acids for acid concentrations lower than 4 mmol.L⁻¹, but the dissolution rate becomes lower for acid concentrations higher than this value.

Acknowledgements. This work was supported by the RSTB program (RPBCH project) from CEA, and the French Direction Générale de l'Armement (DGA). Michel Tabarant and Hawa Badji (CEA/DEN/DANS/SEARS/LISL) are acknowledged for their help and assistance during the ICP-AES measurements.

2.6 REFERENCES

- [1] C.R. Jejurkar, I.P. Mavani, Bhattach.Pk, Some metal-complexes with catechol, pyrogallol, 2,3-dihydroxynaphthalene and protocatechuic acid, *Indian J. Chem.*, 10 (1972) 1190-1192.
- [2] Y. Hasegawa, Y. Morita, M. Hase, M. Nagata, Complexation of lanthanoid(III) with substituted benzoic or phenylacetic acids and extraction of these acids, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62 (1989) 1486-1491.
- [3] Z.M. Wang, L.J. van de Burgt, G.R. Choppin, Spectroscopic study of lanthanide(III) complexes with carboxylic acids, *Inorg. Chim. Acta*, 293 (1999) 167-177.
- [4] N. Aoyagi, T. Toraishi, G. Geipel, H. Hotokezaka, S. Nagasaki, S. Tanaka, Fluorescence characteristics of complex formation of europium(III)-salicylate, *Radiochim. Acta*, 92 (2004) 589-593.
- [5] R. Aydin, U. Ozer, Potentiometric and spectroscopic studies on yttrium(III) complexes of dihydroxybenzoic acids, *Chem. Pharm. Bull.*, 52 (2004) 33-37.
- [6] B. Marmodée, J.S. de Klerk, F. Ariese, C. Gooijer, M.U. Kumke, High-resolution steady-state and time-resolved luminescence studies on the complexes of Eu(III) with aromatic or aliphatic carboxylic acids, *Anal. Chim. Acta*, 652 (2009) 285-294.
- [7] S. Kuke, B. Marmodee, S. Eidner, U. Schilde, M.U. Kumke, Intramolecular deactivation processes in complexes of salicylic acid or glycolic acid with Eu(III), *Spectrochim. Acta, Part A*, 75 (2010) 1333-1340.
- [8] P.A. Primus, M.U. Kumke, Flash photolysis study of complexes between salicylic acid and lanthanide ions in water, *J. Phys. Chem. A*, 116 (2012) 1176-1182.
- [9] P. Moreau, S. Colette-Maatouk, P. Vitorge, P. Gareil, P.E. Reiller, Complexation of Eu(III) by hydroxybenzoic acids: A solution, spectroscopic and molecular modeling study, (submitted).
- [10] G. Furrer, W. Stumm, The coordination chemistry of weathering. 1. Dissolution kinetics of δ - Al_2O_3 and BeO, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50 (1986) 1847-1860.
- [11] W. Stumm, Reactivity at the mineral-water interface: Dissolution and inhibition, *Colloids Surf. A*, 120 (1997) 143-166.
- [12] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 1996.
- [13] S.B. Johnson, T.H. Yoon, G.E. Brown, Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: 5. Effects of adsorbed natural organic matter analogues on mineral dissolution, *Langmuir*, 21 (2005) 2811-2821.
- [14] E. Molis, O. Barres, H. Marchand, E. Sauzeat, B. Humbert, F. Thomas, Initial steps of ligand-promoted dissolution of gibbsite, *Colloids Surf. A*, 163 (2000) 283-292.
- [15] I. Kogel, W. Zech, The phenolic acid content of Cashew leaves (*Anacardium-Occidentale* L) and of the associated humus layer, Senegal, *Geoderma*, 35 (1985) 119-125.
- [16] R. Riffaldi, A. Saviozzi, R. Leviminzi, Retention of coumaric acid by soil and its colloidal components, *Water Air Soil Pollut.*, 51 (1990) 307-314.
- [17] B.W. Strobel, Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution - a review, *Geoderma*, 99 (2001) 169-198.
- [18] K. Suominen, V. Kitunen, A. Smolander, Characteristics of dissolved organic matter and phenolic compounds in forest soils under silver birch (*Betula pendula*), Norway spruce (*Picea abies*) and Scots pine (*Pinus sylvestris*), *Eur. J. Soil Sci.*, 54 (2003) 287-293.
- [19] D.R. Bedgood, A.G. Bishop, P.D. Prenzler, K. Robards, Analytical approaches to the determination of simple biophenols in forest trees such as *Acer* (maple), *Betula* (birch), *Coniferus*, *Eucalyptus*, *Juniperus* (cedar), *Picea* (spruce) and *Quercus* (oak), *Analyst*, 130 (2005) 809-823.

- [20] R.G. Qualls, Biodegradability of dissolved organic from decomposing fractions of carbon leached leaf litter, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 1616-1622.
- [21] F.A. Hassan, A. Ismail, A. Abdulhamid, A. Azlan, Identification and quantification of phenolic compounds in Bambang (Mangifera pajang Kort.) Peels and their free radical scavenging activity, *J. Agric. Food Chem.*, 59 (2011) 9102-9111.
- [22] R. Kummert, W. Stumm, The surface complexation of organic acids on hydrous γ - Al_2O_3 , *J. Colloid Interface Sci.*, 75 (1980) 373-385.
- [23] C.P. Schulthess, J.F. McCarthy, Competitive adsorption of aqueous carbonic and acetic acids by an aluminum oxide, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54 (1990) 688-694.
- [24] B. Gu, J. Schmitt, Z. Chen, L.Y. Liang, J.F. McCarthy, Adsorption and desorption of different organic matter fractions on Iron oxide, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59 (1995) 219-229.
- [25] C. Alliot, L. Bion, F. Mercier, P. Toulhoat, Sorption of aqueous carbonic, acetic, and oxalic acids onto α -alumina, *J. Colloid Interface Sci.*, 287 (2005) 444-451.
- [26] P.E. Reiller, Bilan prospectif sur l'influence de la complexation par la matière organique sur l'effet accélérateur ou retard du transport des radionucléides: cas de la rétention des substances humiques, CEA-R-6255, in, CEA Saclay, Gif Sur Yvette, 2010.
- [27] K.H. Kung, M.B. McBride, Coordination complexes of p-hydroxybenzoate on Fe oxides, *Clays Clay Miner.*, 37 (1989) 333-340.
- [28] P.C. Hidber, T.J. Graule, L.J. Gauckler, Influence of the dispersant structure on properties of electrostatically stabilized aqueous alumina suspensions, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17 (1997) 239-249.
- [29] C.R. Evanko, D.A. Dzombak, Influence of structural features on sorption of NOM-analogue organic acids to goethite, *Environ. Sci. Technol.*, 32 (1998) 2846-2855.
- [30] M.R. Das, O.P. Sahu, P.C. Borthakur, S. Mahiuddin, Kinetics and adsorption behaviour of salicylate on alpha-alumina in aqueous medium, *Colloids Surf. A*, 237 (2004) 23-31.
- [31] M.R. Das, S. Mahiuddin, The influence of functionality on the adsorption of p-hydroxy benzoate and phthalate at the hematite–electrolyte interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 306 (2007) 205-215.
- [32] M.R. Das, J.M. Borah, W. Kunz, B.W. Ninham, S. Mahiuddin, Ion specificity of the zeta potential of α -alumina, and of the adsorption of p-hydroxybenzoate at the α -alumina–water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 344 (2010) 482-491.
- [33] J.M. Borah, J. Sarma, S. Mahiuddin, Adsorption comparison at the alpha-alumina/water interface: 3,4-dihydroxybenzoic acid vs. catechol, *Colloids Surf. A*, 387 (2011) 50-56.
- [34] J.M. Borah, J. Sarma, S. Mahiuddin, Influence of functional groups on the adsorption behaviour of substituted benzoic acids at the α -alumina/water interface, *Colloids Surf. A*, 375 (2011) 42-49.
- [35] X.H. Guan, C. Shang, G.H. Chen, ATR-FTIR investigation of the role of phenolic groups in the interaction of some NOM model compounds with aluminum hydroxide, *Chemosphere*, 65 (2006) 2074-2081.
- [36] M.V. Biber, W. Stumm, An in-situ ATR-FTIR study: The surface coordination of salicylic acid on aluminum and iron(III) oxides, *Environ. Sci. Technol.*, 28 (1994) 763-768.
- [37] T.J. Reich, C.M. Koretsky, Adsorption of Cr(VI) on γ -alumina in the presence and absence of CO_2 : Comparison of three surface complexation models, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75 (2011) 7006-7017.
- [38] M. Marques Fernandes, T. Stumpf, B. Baeyens, C. Walther, M.H. Bradbury, Spectroscopic identification of ternary Cm-carbonate surface complexes, *Environ. Sci. Technol.*, 44 (2010) 921-927.
- [39] N. Marmier, J. Dumonceau, F. Fromage, Surface complexation modeling of Yb(III) sorption and desorption on hematite and alumina, *J. Contam. Hydrol.*, 26 (1997) 159-167.

- [40] T. Rabung, T. Stumpf, H. Geckeis, R. Klenze, J.I. Kim, Sorption of Am(III) and Eu(III) onto γ -alumina: experiment and modelling, *Radiochim. Acta*, 88 (2000) 711-716.
- [41] G. Lefèvre, M. Duc, P. Lepeut, R. Caplain, M. Fedoroff, Hydration of γ -alumina in water and its effects on surface reactivity, *Langmuir*, 18 (2002) 7530-7537.
- [42] F. Adekola, M. Fedoroff, H. Geckeis, T. Kupcik, G. Lefèvre, J. Lützenkirchen, M. Plaschke, T. Preocanin, T. Rabung, D. Schild, Characterization of acid-base properties of two gibbsite samples in the context of literature results, *J. Colloid Interface Sci.*, 354 (2011) 306-317.
- [43] G. Lefèvre, M. Duc, M. Fédoroff, Accuracy in the determination of acid-base properties of metal oxides surfaces, in: J. Lutzenkirchen (Ed.) *Surface complexation modelling*, Elsevier, 2006, pp. 35-66.
- [44] A. Herbelin, J. Westall, FITEQL. A computer program for determination of chemical equilibrium constant from experimental data Version 4.0, in, Corvallis, Oregon, 1994.
- [45] G. Sposito, *The environmental chemistry of aluminium* Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA, 1996.
- [46] J. Lützenkirchen, The constant capacitance model and variable ionic strength: An evaluation of possible applications and applicability, *J. Colloid Interface Sci.*, 217 (1999) 8-18.
- [47] W. Stumm, C.P. Huang, S.R. Jenkins, Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems, *Croat. Chem. Acta*, (1970) 223-244.
- [48] C.P. Huang, W. Stumm, Specific adsorption of cations on hydrous γ - Al_2O_3 , *J. Colloid Interface Sci.*, 43 (1973) 409-420.
- [49] R.J. Hunter, *Zeta potential in colloid science. Principles and applications*, Academic Press, 1981.
- [50] A. Breeuwsma, J. Lyklema, Physical and chemical adsorption of ions in electrical double-layer on hematite (α - Fe_2O_3), *J. Colloid Interface Sci.*, 43 (1973) 437-448.
- [51] A. Naveau, F. Monteil-Rivera, J. Dumonceau, S. Boudesocque, Sorption of europium on a goethite surface: influence of background electrolyte, *J. Contam. Hydrol.*, 77 (2005) 1-16.
- [52] J. Jiang, R.K. Xu, S.Z. Li, Effect of ionic strength and mechanism of Cu(II) adsorption by goethite and γ - Al_2O_3 , *J. Chem. Eng. Data*, 55 (2010) 5547-5552.
- [53] M. Kosmulski, Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 152 (2009) 14-25.
- [54] M. Kosmulski, The pH-dependent surface charging and points of zero charge: V. Update, *J. Colloid Interface Sci.*, 353 (2011) 1-15.
- [55] E. Tombacz, M. Szekeres, Interfacial acid-base reactions of aluminum oxide dispersed in aqueous electrolyte solutions. 1. Potentiometric study on the effect of impurity and dissolution of solid phase, *Langmuir*, 17 (2001) 1411-1419.
- [56] J.F. Boily, J.B. Fein, Adsorption of Pb(II) and benzenecarboxylates onto corundum, *Chem. Geol.*, 148 (1998) 157-175.
- [57] X. Wang, W. Dong, X. Dai, A. Wang, J. Du, Z. Tao, Sorption and desorption of Eu and Yb on alumina: mechanisms and effect of fulvic acid, *Appl. Radiat. Isot.*, 52 (2000) 165-173.
- [58] D. Xu, Q.L. Ning, X. Zhou, C.L. Chen, X.L. Tan, A.D. Wu, X. Wang, Sorption and desorption of Eu(III) on alumina, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 266 (2005) 419-424.
- [59] C. Alliot, L. Bion, F. Mercier, P. Toulhoat, Effect of aqueous acetic, oxalic, and carbonic acids on the adsorption of europium(III) onto α -alumina, *J. Colloid Interface Sci.*, 298 (2006) 573-581.
- [60] N. Janot, Influence de la matière organique et des surfaces minérales sur la spéciation des radionucléides en contexte environnemental, PhD, Institut de Physique du Globe de Paris, Université Paris Diderot, (2011), pp. 194.

- [61] S.B. Johnson, T.H. Yoon, B.D. Kocar, G.E. Brown, Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces. 2. Outer-sphere adsorption of maleate and implications for dissolution processes, *Langmuir*, 20 (2004) 4996-5006.
- [62] A.A. Jara, S. Goldberg, M.L. Mora, Studies of the surface charge of amorphous aluminosilicates using surface complexation models, *J. Colloid Interface Sci.*, 292 (2005) 160-170.
- [63] X.F. Yang, Z.X. Sun, D.S. Wang, W. Forsling, Surface acid-base properties and hydration/dehydration mechanisms of aluminum (hydr)oxides, *J. Colloid Interface Sci.*, 308 (2007) 395-404.
- [64] L. Borgnino, C. De Pauli, P.J. Depertis, Arsenate adsorption at the sediment-water interface: sorption experiments and modelling, *Environmental Earth Sciences*, (2012) 441-451.
- [65] E. Hückel, Die Kataphorese des Kugel, *Z. Phys.*, (1924) 204.
- [66] H. Ohshima, A simple expression for Henry's function for the retardation effect in electrophoresis of spherical colloidal particles, *J. Colloid Interface Sci.*, 168 (1994) 269-271.
- [67] G.A. Parks, Isoelectric points of solid oxides solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems, *Chem. Rev.*, 65 (1965) 177-198.
- [68] G.A. Parks, Surface energy and adsorption at Mineral/Water interfaces: an introduction, in: M.F. Hochella, Jr., A.F. White (Eds.) *Mineral-Water Interface Geochemistry*, 1990.
- [69] W. Stumm, R. Kummert, L. Sigg, A ligand-exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces, *Croat. Chem. Acta*, 53 (1980) 291-312.
- [70] J.A. Davis, J.O. Leckie, Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides, *Environ. Sci. Technol.*, 12 (1978) 1309-1315.
- [71] M.S. Lucas, A.A. Dias, R.M. Bezerra, J.A. Peres, Gallic acid photochemical oxidation as a model compound of winery wastewaters, *J. Environ. Sci. Health, Part A*, 43 (2008) 1288-1295.
- [72] V. Tulyathan, R.B. Boulton, V.L. Singleton, Oxygen-uptake by gallic acid as a model for similar reactions in wines, *J. Agric. Food Chem.*, 37 (1989) 844-849.
- [73] F.J. Benitez, J. Beltran-Heredia, J.L. Acero, T. Gonzalez, Degradation of protocatechuic acid by two advanced oxidation processes: Ozone/UV radiation and H₂O₂/UV radiation, *Water Res.*, 30 (1996) 1597-1604.
- [74] X. Carrier, E. Marceau, J.F. Lambert, M. Che, Transformations of γ -alumina in aqueous suspensions: 1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH, *J. Colloid Interface Sci.*, 308 (2007) 429-437.
- [75] R. Guillaumont, T. Fanhängel, V. Neck, J. Fuger, D.A. Palmer, G. I., M.H. Rand, Uptake on the chemical thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, ELSEVIER, Amsterdam, 2003.
- [76] C. Qiyuan, Z. Wenming, C. Xinmin, G. Songqing, Y. Quanqun, Z. Huifang, Y. Zonglin, Investigation of the thermodynamic properties of γ -Al₂O₃, *Thermochim. Acta*, (1995) 33-39.
- [77] G. Verdes, R. Gout, S. Castet, Thermodynamic properties of the aluminate ion and of bayerite, boehmite, diaspore and gibbsite, *Eur. J. Miner.*, 4 (1992) 767-792.
- [78] W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F.J. Pearson, T. Thoenen, Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01, in, NAGRA, Parkland, FL, USA, 2002.
- [79] W. Stumm, The inner sphere surface complex - A key to understanding surface reactivity, in: C.P. Huang, C.R. O'Melia, J.J. Morgan (Eds.) *Aquatic chemistry - Interfacial and Interspecies processes*, 1995, pp. 1-32.

3 CONCLUSION

La quantité d'acide sorbée en fonction de la concentration d'acide à l'équilibre a été ajustée avec le modèle CCM en prenant en compte une seule espèce sorbée ($\equiv\text{MOH}_2\text{Phb}$). Il en ressort que l'affinité d'HPhb pour la surface est plus faible que celle de HProto, puisque la constante de sorption d'HPhb est une fois et demi plus faible que celle de HProto. Les capacités de sorption des deux acides sont élevées. De plus, comme cela est le cas pour de nombreux acides carboxyliques, la sorption d'HPhb diminue avec le pH. Afin d'ajuster correctement les données de sorption de cet acide en fonction du pH, deux nouvelles espèces ont été prises en compte: $\equiv\text{MOH}_2\text{HPhb}^+$ et $\equiv\text{MOHPhb}^-$. En revanche, la sorption de HProto reste constante quel que soit le pH, ce qui montre que, si à faible pH la sorption se fait via le groupement carboxylique, les groupements phénoliques adjacents présents sur le noyau aromatique sont impliqués pour la sorption de cet acide lorsque le pH augmente.

La dissolution de l'oxyde a été estimée par mesure la quantité d'aluminium dissous. Pour les deux acides, une augmentation de la concentration d'acide favorise la dissolution; de façon importante à faible concentration en acide ($< 2 \text{ mmol.L}^{-1}$) puis dans une mesure moindre lorsque la concentration en acide dépasse cette valeur.

CHAPITRE 5

Influence de la présence de l'acide 2-(N-morpholino)ethanesulfonique (tampon MES) sur la sorption sur l'alumine de l'euporium(III) et des acides parahydroxybenzoïque et vanillique

1 INTRODUCTION

Les tampons de Good ont été développés pour les applications de biologie et de biochimie. Ils ont la propriété de ne pas complexer les cations, c'est pourquoi, ils sont utilisés pour tamponner les milieux pour les études de spéciation de ces éléments. Récemment, ils ont également été utilisés pour des études de sorption de cations sur des oxydes. Or, ces molécules, notamment l'acide 2-(N-morpholino)ethanesulfonique (MES), sont des acides faibles, ils peuvent donc interagir avec les surfaces minérales, d'autant plus qu'ils sont utilisés dans une gamme de pH proche de leur pK_a , c'est à dire là où la sorption d'un acide faible est maximale. Dans cette étude, la sorption du MES sur des particules d' Al_2O_3 a été étudiée de manière indirecte par compétition pour les sites de surface de l'oxyde entre le MES et les acides phénoliques ou Eu(III).

2 INFLUENCE OF GOOD'S BUFFER ON THE SORPTION OF PARAHYDROXYBENZOIC ACID, VANILLIC ACID AND EUROPIUM(III) ONTO ALUMINA: THE CASE OF 2-(N-MORPHOLINO)ETHANESULFONATE

Pauline Moreau,^a Sonia Colette-Maatouk,^a Pierre Gareil,^b Pascal E. Reiller^{a,}*

^a Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives, CE Saclay, CEA/DEN/DANS/DPC/SEARS, Laboratoire de développement Analytique, Nucléaire, Isotopique et Élémentaire, Bâtiment 391 PC 33, F-91191 Gif-sur-Yvette CEDEX, France.

^b Chimie Paris-Tech, Laboratory of Physicochemistry of Electrolytes, Colloids, and Analytical Sciences, UMR 7195, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005, Paris, France.

KEYWORDS

Buffers; sorption; alumina

To be submitted to: *Chemistry Letters*

ABSTRACT

Sorption of 2-(N-morpholino)ethanesulfonic acid (MES) acid onto Al_2O_3 was evidenced indirectly as the presence of MES decreased sorption of two phenolic acids, namely 4-hydroxybenzoic acid (HPhb) and 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid (HVan) onto Al_2O_3 . MES was also found to slightly decrease sorption of Eu(III).

Introduction

Good's buffers have been developed for biology and biochemistry.¹ Some examples of these are 2-(N-morpholino)ethanesulfonic acid (MES), piperazine-N,N'-bis(2-ethanesulfonic acid) (PIPES), 4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazine ethanesulfonic acid (HEPES) or 3-(N-morpholino)propanesulfonic acid (MOPS). They have also been used for complexation studies because they were supposed not to complex cations.²⁻⁹ But, among the some twenty Good's buffers, only MES, MOPS and PIPES are described as completely non-complexing.^{3, 10}

Some Good's buffers have also been used with concentrations ranging from 1 to 10 mmol.L⁻¹ for sorption experiments of cations onto oxides^{2, 4-9} in view of buffering the medium and avoiding the usual pH shift occurring during sorption.

It is known that sorption of weak acids onto oxides is maximal at the pK_a of the acid whatever the isoelectric point of the mineral.¹¹⁻¹⁵ Like every buffer, MES is a weak acid ($\text{pK}_a = 6.15$) and it could be suspected to interact with surfaces, especially as sorption studies are performed at pH values close to the pK_a . This has already been evidenced by Buchholz *et al.*¹⁶ for the zwitterionic buffers MOPS and HEPES, who showed that the presence of these molecules favored the release of sorbed Fe(II) from goethite that could be caused either by dissolution of goethite or by desorption of surficial sorbed Fe(II). They also showed, using TOC measurements, that sorption of MOPS and HEPES onto native goethite is very limited but it increases as Fe(II) is associated with goethite. Cervini-Silva *et al.*¹⁷ also evidenced an interaction between MES buffer and goethite particles as they found that the presence of the MES deeply decreases the electrophoretic mobility of goethite particles at pH 5, the surface charge of goethite being positive at pH 5, as the point of zero charge (PZC) was determined to be 8.¹⁸ This was explained by the fact that the MES molecules partially cover the surface of goethite, thus the global positive surface charge of goethite is decreased as MES molecules are sorbed.

These various observations clearly point to a direct interaction between some buffers from Good's series and mineral surfaces. But, to our knowledge, no study had directly evidenced a sorption of a Good's buffer onto a mineral surface, and the possible effect it may have on the sorption of another weak acid or a metal cation. This is of particular importance as, if the competition for sorption sites of a weak acid, such as the buffer one, is not appropriately taken into account, the induced bias will be likely reflected in thermodynamic quantification of sorption, and even in spectroscopic estimation of metal chemical environment.

In the present study, we examined whether the presence of MES modifies the sorption of 4-hydroxybenzoic acid (HPhb), 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid (HVan) and Eu(III) onto Al_2O_3 nanoparticles. MES was chosen as the buffer for mildly acidic conditions. HPhb and HVan represents organic matter present in the environment, as they are decomposition product of lignin and antifungi naturally found in soils. Europium(III), which is an analog of actinides Am(III) and Cm(III), at the +3 oxidation state, forms complexes with phenolic acids such as HPhb¹⁹ under mildly acidic conditions. Al_2O_3 is taken as representative of high isoelectric point oxides, but also of aluminol sites in non-layered clays.²⁰

Experimental Section

Preparation of stock solutions and Al_2O_3 suspensions. All solutions were prepared using freshly purified water delivered by a Thermo EASYPURE II (Saint Herblain, France). HPhb, HVan and MES (2-(N morpholino)ethanesulfonic acid, monohydrate) were purchased from Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France) and stock solutions in 10 mmol.L⁻¹ NaCl were prepared (0.1 mol.L⁻¹ for MES, 0.002 mol.L⁻¹ for HPhb and 0.005 mol.L⁻¹ for HVan). The Europium(III) stock solution (1 mmol.L⁻¹) was prepared by dissolving Eu_2O_3 99.99% purity (Johnson Matthey, Tremblay-en-France, France) in 3.5 mmol.L⁻¹ HCl. Al_2O_3 particles in powder (predominantly γ phase, 5-20% α phase, pure 99.98% metal basis, particle size distribution 0.26 μm , BET specific surface area: 110 m²/g) were purchased from AlfaAesar (Schiltigheim, France). The isoelectric point of 9.5 was determined in a previous study²¹ from electrophoretic measurements using a NanoZS Zetasizer (Malvern Instruments, Orsay, France). Nanoparticle stock suspensions were prepared in a glovebox by introducing the Al_2O_3 powder in 30 mL of 10 mmol.L⁻¹ NaCl, acidified by hydrochloric acid to pH 4.0. Then the suspensions were sonicated at amplitude 6 for 10 min with a Misonix sonicator 4000 (Misonix Sonicators, Newton, USA) equipped with a cup horn thermostated at 8°C. The suspensions were stirred for at least 7 days before use to allow equilibration of the surface.²²

The pH was adjusted by adding drops of freshly prepared 1 mol.L⁻¹ NaOH or HCl solutions. The pH values were measured using a combined glass electrode (Mettler-Toledo, Viroflay, France) connected to a Seven Easy S20 Mettler-Toledo pH meter: the electrode was calibrated using three commercial buffer solutions (pH 4.01, 7.01, 10.00, Mettler Toledo). The binary samples were stirred for 50 h before centrifugation at 10 000 rpm for 90 min). Only the top 5 cm supernatant (out of the total height of 6.5 cm) was collected for analysis to avoid a remixing of small particles in the supernatant after centrifugation. The centrifugation procedure was optimized before performing the experiment. It was first established using the zetasizer NanoZS that the samples mainly contained aggregates of Al₂O₃ ranging from 80 to more than 1000 nm in diameter. Also note that for all studied samples no particles smaller than 50 nm diameter were evidenced. The centrifugation duration was determined using the force balance on a particle in the suspension and the Stokes formula that lead to the required sedimentation speed. As a result, the small diameter of the rotor being 5 cm, all the particles with diameter higher than approx. 30 nm were removed from the supernatant after centrifugation in this work.

Preparation of binary Eu(III)/Al₂O₃ HPhb/Al₂O₃ and HVan/Al₂O₃ samples without MES buffer. Stock solution of Eu(III), HPhb and HVan, and stock suspension of Al₂O₃ were used. For Eu(III)/Al₂O₃ systems, ionic strength (*I*) was set to 0.02 mol.L⁻¹ NaCl, Al₂O₃ concentration (C(Al₂O₃)) was set to 0.25 g.L⁻¹, pH was set to 6.0 and Eu(III) concentration was varied from 0 to 0.1 mmol.L⁻¹. For HPhb/Al₂O₃ and HVan/Al₂O₃ systems, pH was set to 5.0, *I* to 10 mmol.L⁻¹ NaCl and C(Al₂O₃) to 0.5 g.L⁻¹. [HPhb] was varied from 0 to 15 mmol.L⁻¹ and [HVan] from 0 to 1.5 mmol.L⁻¹.

Preparation of Eu(III)/Al₂O₃, HPhb/Al₂O₃ and HVan/Al₂O₃ samples with MES buffer. The same protocols as previously described were applied to prepare the binary systems containing MES buffer, except that the Al₂O₃ stock suspension and all stock solutions were prepared in 10 mmol.L⁻¹ MES buffer. C(Al₂O₃) was fixed to 5 g.L⁻¹ in HPhb/Al₂O₃ and HVan/Al₂O₃ systems, [HPhb] was varied from 0 to 3.5 mmol.L⁻¹ and [HVan] from 0 to 3 mmol.L⁻¹. In Eu(III)/Al₂O₃ system, C(Al₂O₃) was fixed to 1 g.L⁻¹ and [Eu(III)] was varied from 0 to 0.1 mmol.L⁻¹.

Determination of HPhb and HVan concentration by UV-visible absorbance spectroscopy. Absorbance spectra of HPhb were recorded in a 1 cm quartz cuvette using a UV2550PC-CE Spectrophotometer (Shimadzu, Marne-la-Vallée, France). UV-Vis absorbance spectra were recorded at 20°C between 200 and 600 nm. The acid concentrations were determined at 247

nm and 252 nm for HPhb and HVan, respectively. Acid concentration in the supernatant was determined with a 7-points calibration curve from 8 to 200 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Some samples were diluted before analysis to meet the concentration range of the calibration curve.

Determination of total Eu(III) concentration (ICP-AES). The concentrations of total Eu(III) in supernatants were measured by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) with a Perkin Elmer Optima 2000 DV Spectrometer. Eu(III) concentrations were determined at wavelengths 412.970 nm and 381.967 nm using 5-points or 6-points calibration curves (0, 100, 200, 1000, 10 000 ppm or 0, 10, 100, 200, 500, 2000 ppm). Some samples were diluted before analysis to meet the concentration range of the calibration curve.

Results and Discussion

The influence of 10 mmol.L^{-1} MES buffer on sorption of HPhb, HVan and Eu(III) is presented in Figure V-1, Figure V-2 and Figure V-3, respectively. The plot represents the amount of sorbed acid per surface unit alumina area (Γ , see below) *versus* equilibrium solution concentration.

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K_{\text{ads}} C_s}{1 + K_{\text{ads}} C_s} \quad (1)$$

where Γ is the amount of sorbed acid onto surface sites ($\mu\text{mol.m}^{-2}$), Γ_{\max} is the maximum amount of sorbed acid onto surface sites (at the saturation plateau), K_{ads} is the sorption constant and C_s is the acid concentration at equilibrium.

The fitted parameters for systems containing HPhb determined with a Langmuir isotherm (equation 1), are reported in Table V- 1. It clearly appears that sorption of HPhb highly decreased in the presence of MES buffer. Indeed the maximum concentration of HPhb (Γ_{\max} , see Table V- 1) is decreased by almost a factor 3 when MES is used as a buffer. These results prove that the MES molecule interacts with the Al_2O_3 surface and consequently prevents HPhb from sorbing onto the surface sites of Al_2O_3 . Interaction between the MES molecule and goethite had already been evidenced by Cervini-Silva.¹⁷ Nevertheless, the presence of MES does not change the affinity between HPhb and aluminol surface sites, since the K_{ads} values are not significantly different in the presence and in the absence of MES (Table V- 1).

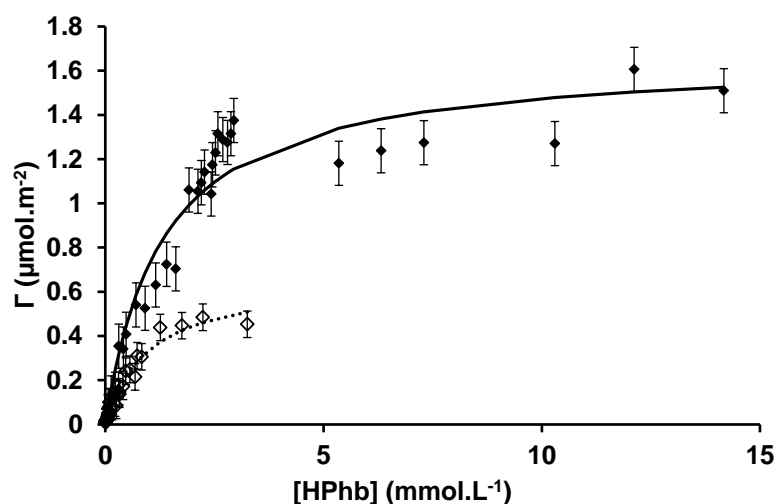


Figure V-1: Sorption of HPhb onto Al_2O_3 in the presence (open diamonds) and in the absence (filled diamonds) of MES buffer at pH 5.0, $I = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$ adjusted with NaCl, $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 5 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{MES}] = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$. Error bars represent experimental error. Data points fitting to a Langmuir isotherm: plain line in the absence of MES buffer and dotted line in the presence of MES buffer.

Table V- 1: Langmuir fitted parameters for the sorption of HPhb onto Al_2O_3 in the presence and in the absence of MES buffer

$[\text{MES}] (\text{mmol.L}^{-1})$	$\Gamma_{\text{max}} (\mu\text{mol/m}^2)$	$\log K_{\text{ads}}$
0	1.8 ± 0.2	2.7 ± 0.3
10	0.7 ± 0.08	3.0 ± 0.3

As shown in Figure V-2, sorption of HVan onto Al_2O_3 also decreased in the presence of MES. Langmuir fitted curves could not be determined in this work as the saturation plateau was not obtained. As for HPhb, MES interacts with the oxide surface and prevents HVan from sorbing.

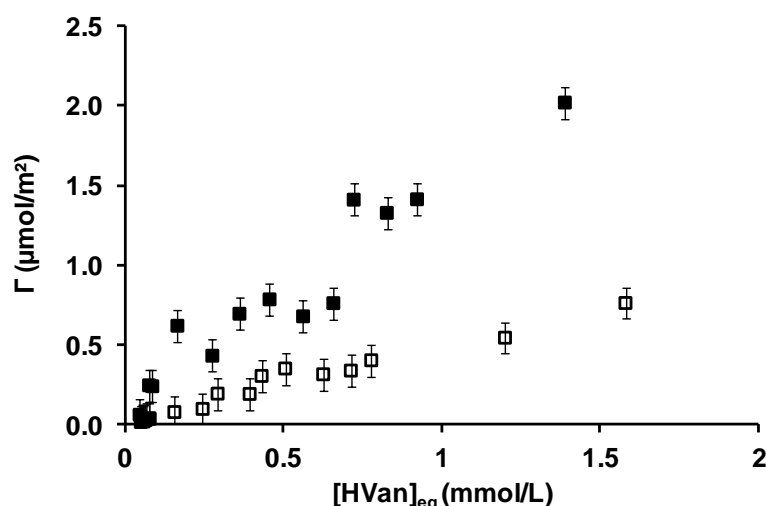


Figure V-2: Sorption of HVan onto Al_2O_3 in the presence (open squares) and in the absence (filled squares) of MES buffer at pH 5.0, $I = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$ adjusted with NaCl, $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 5 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{MES}] = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$. Error bars represent experimental error.

Sorption of Eu(III) was also reduced, to a lesser extent, in the presence of MES, as shown in Figure V-3. Note that it was not possible to increase $[\text{Eu(III)}]$ because of EuOHCO_3 precipitation.

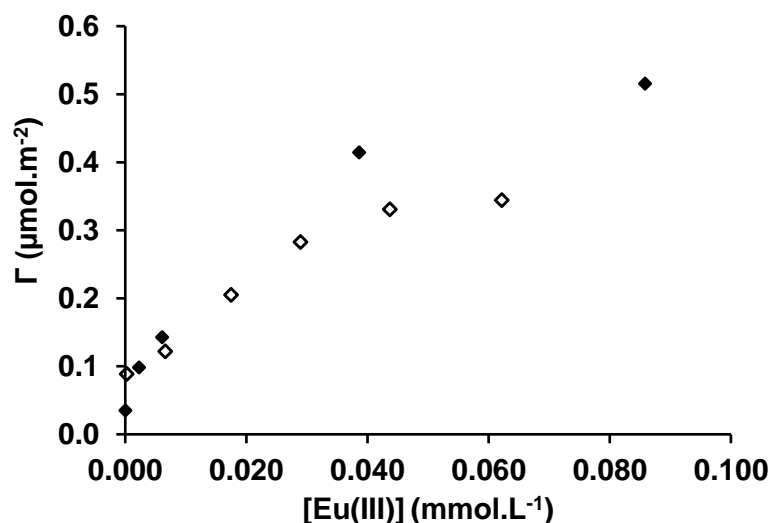


Figure V-3: Sorption of Eu(III) onto Al_2O_3 in the presence (open diamonds) and in the absence (filled diamonds) of MES buffer at pH = 6.0, $I = 20 \text{ mmol.L}^{-1}$ adjusted with NaCl, $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.25 \text{ g/L}$ (with $[\text{MES}] = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$), $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1 \text{ g/L}$ (without MES). Error bars are included in the thickness of diamonds

Conclusion: Even though MES is not complexing for cations, it was found to interact with Al_2O_3 surface and lead to lower sorption of Eu(III), HPhb and HVan onto the oxide. Therefore, MES buffer should be used with caution for sorption experiments.

Acknowledgments: This work was supported by the RSTB program (RPBCH project) from CEA, and the French Direction Générale de l'Armement (DGA). Michel Tabarant and Hawa Badji (CEA/DEN/DANS/SEARS/LISL) are acknowledged for their help and assistance during the ICP-AES measurements.

References

- 1 N. E. Good, G. D. Winget, W. Winter, T. N. Connolly, S. Izawa, and R. M. M. Singh, *Biochemistry* **5**, (2), 467-477 (1966).
- 2 O. Tochiyama, H. Yamazaki, and N. Li, *Journal of Nuclear Science and Technology* **33**, (11), 846-851 (1996).
- 3 Q. Y. Yu, A. Kandegedara, Y. P. Xu, and D. B. Rorabacher, *Analytical Biochemistry* **253**, (1), 50-56 (1997).
- 4 T. Rabung, T. Stumpf, H. Geckeis, R. Klenze, and J. I. Kim, *Radiochimica Acta* **88**, (9-11), 711-716 (2000).
- 5 D. E. Giammar, and J. G. Hering, *Environmental Science & Technology* **35**, (16), 3332-3337 (2001).
- 6 D. Buerge-Weirich, R. Hari, H. B. Xue, P. Behra, and L. Sigg, *Environmental Science & Technology* **36**, (3), 328-336 (2002).
- 7 D. Buerge-Weirich, P. Behra, and L. Sigg, *Aquatic Geochemistry* **9**, (2), 65-85 (2003).
- 8 S. Yean, L. Cong, C. T. Yavuz, J. T. Mayo, W. W. Yu, A. T. Kan, V. L. Colvin, and M. B. Tomson, *Journal Of Materials Research* **20**, (12), 3255-3264 (2005).
- 9 T. Rabung, H. Geckeis, X. K. Wang, J. Rothe, M. A. Denecke, R. Klenze, and T. Fanghanel, *Radiochimica Acta* **94**, (9-11), 609-618 (2006).
- 10 A. Kandegedara, and D. B. Rorabacher, *Analytical Chemistry* **71**, (15), 3140-3144 (1999).
- 11 M. A. Blesa, A. J. G. Maroto, and A. E. Regazzoni, *Journal of Colloid and Interface Science* **99**, 32-40 (1984).
- 12 W. Stumm, and J. J. Morgan, *Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters, Third Edition*. Wiley: 1996; p 1022.
- 13 P. C. Hidber, T. J. Graule, and L. J. Gauckler, *Journal of the European Ceramic Society* **17**, (2-3), 239-249 (1997).
- 14 C. Alliot, L. Bion, F. Mercier, and P. Toulhoat, *Journal of Colloid and Interface Science* **287**, (2), 444-451 (2005).
- 15 P. E. Reiller, in, CEA Saclay: Gif Sur Yvette, 2010.
- 16 A. Buchholz, C. Laskov, and S. B. Haderlein, *Environmental Science & Technology* **45**, (8), 3355-3360 (2011).
- 17 J. Cervini-Silva, *Journal of Colloid and Interface Science* **275**, (1), 79-81 (2004).
- 18 C. R. Evanko, and D. A. Dzombak, *Environmental Science & Technology* **32**, (19), 2846-2855 (1998).
- 19 P. Moreau, S. Colette-Maatouk, P. Vitorge, P. Gareil, and P. E. Reiller, *Inorganic Chemistry*, (submitted).
- 20 M. Marques Fernandes, T. Stumpf, B. Baeyens, C. Walther, and M. H. Bradbury, *Environmental Science & Technology* **44**, (3), 921-927 (2010).
- 21 P. Moreau, S. Colette-Maatouk, P. Gareil, and P. Reiller, *to be submitted to Colloid and surface A*,
- 22 G. Lefevre, M. Duc, P. Lepeut, R. Caplain, and M. Fedoroff, *Langmuir* **18**, (20), 7530-7537 (2002).

3 CONCLUSION

L'interaction entre le MES et les sites de surface a été mise en évidence de manière indirecte. En effet, la présence de MES à une concentration de 10 mmol.L^{-1} a engendré une diminution de la sorption de deux acides phénoliques (acide 4-hydroxybenzoïque (HPhb) et acide 4-hydroxy-3-methoxybenzoïque (HVan)) sur Al_2O_3 . Dans une moindre mesure, la présence de MES a également réduit la sorption de Eu(III) .

En conclusion, l'utilisation d'un tampon n'est pas recommandée pour des études de spéciation/sorption impliquant des surfaces minérales.

CHAPITRE 6

Influence des acides parahydroxybenzoïque (4-hydroxybenzoïque) et protocatéchique (3,4-dihydroxybenzoïque) sur la sorption de Eu(III) sur l'alumine

1 INTRODUCTION

Dans le but d'évaluer les risques de migration des éléments radioactifs qui auraient pu être disséminés dans l'environnement, notamment l'américium(III) et le curium(III), il est nécessaire de comprendre les interactions qui ont lieu entre ces éléments, les surfaces minérales et la matière organique. Les acides phénoliques font partie de cette dernière. Ce sont en effet des produits de dégradation de la lignine et des antifongiques naturellement présents dans les sols. Des études ont montré des effets synergiques pour la sorption de l'euporium (en tant qu'analogue d'Am(III) et Cm(III)) sur l'alumine. Mais les données relatives à ces études restent limitées à ce jour.

Les interactions ayant lieu dans les systèmes binaires Eu(III)/acide phénolique et acide/alumine ayant été caractérisées dans les chapitres 3 et 4 respectivement, l'objectif de cette partie est d'étudier l'influence des acides HPhb et HProto sur la sorption de Eu(III) sur Al_2O_3 , pris comme représentatif des sites de surface présents dans l'environnement. Pour cela, les analyses ont été menées au niveau macroscopique, en déterminant les concentrations d'Eu(III) et d'acide sorbés, mais également au niveau microscopique, en étudiant dans chaque échantillon l'environnement chimique de l'Eu(III) à l'aide de la SLRT.

2 INFLUENCE OF 4-HYDROXYBENZOIC ACID AND 3,4-DIHYDROXYBENZOIC ACID ON THE SORPTION OF EU(III) ONTO ALUMINA

Pauline Moreau^a, Sonia Colette-Maatouk^a, Pierre Gareil^b, Pascal E. Reiller^{a,}*

^a Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives, CE Saclay, CEA/DEN/DANS/DPC/SEARS, Laboratoire de développement Analytique, Nucléaire, Isotopique et Élémentaire, Bâtiment 391 PC 33, F-91191 Gif-sur-Yvette CEDEX, France.

^b Chimie Paris-Tech, Laboratory of Physicochemistry of Electrolytes, Colloids, and Analytical Sciences, UMR 7195, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005, Paris, France.

KEYWORDS

Europium; alumina; phenolic acids; sorption; TRLS

To be submitted to: *Journal of Colloid and Interface Science*

ABSTRACT

The influence of 4-dihydroxybenzoic acid (HPhb) and 3,4-dihydroxybenzoic acid (HProto) on the sorption of Eu(III) onto Al₂O₃ was studied as a function of acid concentration. After measuring the sorption edge of the Eu(III)/Al₂O₃ binary systems and using the previously component binary Eu(III)/acid (Moreau et al., Inorg. Chem., Submitted) and acid/Al₂O₃ (Moreau et al., Colloids Surf. A, to be submitted), it was evidenced that HPhb did not enhance Eu(III) sorption onto Al₂O₃ in the Eu(III)/Hphb/Al₂O₃ ternary system whereas it was the case in the case of HProto. Sorption of the acids were also found higher in the Eu(III)/acid/Al₂O₃ ternary systems as compared with the corresponding binary systems, hence assessing synergistic effects. For high concentrations of HPhb, a ternary surface species, involving alumina surface sites, Eu(III) and HPhb was evidenced by time-resolved luminescence spectroscopy (TRLS). However, in the Eu(III)/HProto/Al₂O₃ ternary system, chemical environment of Eu(III) was found to be very close to that in the Eu(III)/HProto binary system. Ternary surface species could not be evidenced in the Eu(III)/HProto/Al₂O₃ ternary system with TRLS because of the very short decay time of Eu(III) in the presence of HProto.

Introduction

The fate of radionuclide (RN) in the environment, and among them americium(III) and curium(III) which both chemical and radiological toxicities are high, is governed by their interactions with mineral surfaces and natural organic molecules, as they may modify speciation, bioavailability and mobility of RNs. Indeed organic acids present in soils are involved in several geochemical processes, such as complexation with metal-ions ¹⁻⁹, oxide dissolution ¹⁰⁻¹⁴ and pH buffering, and they may have an influence on the sorption of RNs onto mineral surface. Depending on the conditions (pH acid nature and concentration), the acids can form stable complexes in solution, resulting in decreasing the amount of sorbed cation ¹⁵, or, on the contrary, they can lead to synergistic effects resulting in increasing cation sorption ¹⁵⁻¹⁸, or have quite no effect on sorption of RN ¹⁹. To our knowledge, few data are available about the influence of carboxylic acid (both aromatic or aliphatic) on the sorption of the RN Am(III) and Cm(III) onto oxides.

Phenolic acids are antifungi naturally present in soils, degradation products of lignin, and paraben precursors. They can be considered as the first step to describe NOM as these molecules have chemical functional groups that are found in natural organic matter (NOM), namely have carboxylic and phenolic groups. Among these molecules are para-hydroxybenzoic acid (4-hydroxybenzoic acid, HPhb) and protocatechuic acid (3,4-dihydroxybenzoic acid, HProto), which interactions with Eu(III) ¹, and with Al₂O₃ ²⁰ was already studied. They differ from each other by adding an OH-group to the benzoic ring in meta position with respect to the carboxylate group.

Europium is a fission product produced in nuclear reactor, a lanthanide which use is increasing in modern industry. In addition to its particular interest, it have been widely used in speciation studies as a chemical analogue of Am(III) and Cm(III). It also has luminescent properties that permit to analyze its chemical environment in solution in a non-invasive way using time-resolved luminescence spectroscopy (TRLS) ^{1, 18, 21-27}.

Pure Al₂O₃ does not often occur in nature but its surface sites have properties similar to aluminol sites in non-stratified clays ²¹ and its sorbent properties are compared to that of hematite and goethite ²⁸. It also permits to work with TRLS avoiding luminescence quenching from the oxide, as it is the case with Fe(III) oxide ²⁹. Moreover, reduction of U(vi) to U(iv) on TiO₂ was observed due to laser excitation during TRLS ³⁰.

The aim of this study was first to characterize sorption of Eu(III) onto Al₂O₃ as a function of Eu(III) initial concentration and then to determine the influence of HPhb and HProto on the sorption of Eu(III) onto Al₂O₃, both at a macroscopic scale – to quantify Eu(III) and phenolic acid adsorption onto the mineral surface –, and at a microscopic scale – to study the chemical environment of Eu(III) using TRLS. In this study a component binary system is containing two entities (among Eu(III), acid, and Al₂O₃) and a ternary system contains the three entities (Eu(III)/acid/Al₂O₃).

For studying ternary systems, batch contact experiments were carried out by varying acid concentration, at pH 5, and at controlled ionic strength (0.01 mol.L⁻¹ NaCl). At this pH, which corresponds to a forest soil, carbonate and Eu(III) hydroxide concentrations are negligible.

Experimental section

Samples preparation. All solutions were prepared using freshly purified water delivered by a Thermo EASYPURE II (Saint Herblain, France). HPhb, HProto, and NaCl were purchased from Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France). Stock solutions of the phenolic acids (10⁻² mol.L⁻¹ for HPhb and 2×10⁻² mol.L⁻¹ for HProto) were obtained from their dissolution in 0.01 mol.L⁻¹ NaCl. Europium stock solution (10⁻³ mol.L⁻¹) was obtained from the dissolution of 99.99 % Eu₂O₃ (Johnson Matthey, Roissy, France) in 3.5 × 10⁻³ mol.L⁻¹HCl. Dry Al₂O₃ particles (predominantly γ phase, with 5-20% α phase, pure 99.98% metal basis, mean particle size: 0.26μm, BET specific surface area: 110 m²/g) were purchased from Alfa Aesar (Schiltigheim, France). Nanoparticle stock suspensions were prepared in a glovebox by introducing the Al₂O₃ powder in 30 mL of 10 mmol.L⁻¹ NaCl, acidified with HCl to pH 4.0. Then the suspensions were sonicated at amplitude 6 for 10 min with a Misonix sonicator 4000 (Misonix Sonicators, Newton, USA) equipped with a cup horn thermostated at 8°C. The suspensions were stirred for at least 7 days before use to allow equilibration of the surface³¹. Sonication was repeated just before preparation of binary systems. The alumina surface properties was already reported in²⁰.

The pH was adjusted to 5.0 by adding drops of freshly prepared 1 mol.L⁻¹ NaOH or HCl. The pH was measured using a combined glass electrode (Mettler-Toledo, Viroflay, France) connected to a Seven Easy S20 Mettler-Toledo pH meter: the electrode was calibrated using three commercial buffer solutions (pH 4.01, 7.01, 10.00) from Mettler-Toledo. Binary and ternary systems were equilibrated under stirring for 3 days before direct analysis of the

suspension with TRLS or electrophoretic mobility, and finally centrifuged at 10 000 rpm for 90 min for determination of Eu(III) and acid concentration.

Preparation of Eu(III)/Al₂O₃ binary systems. Stock solution of Eu(III) and stock suspension of Al₂O₃ were used. All the samples were prepared in propylene vessels. Three studies were carried on with this binary system. Sorption isotherm of Eu(III) onto Al₂O₃ was determined at pH 6.0, Al₂O₃ concentration (C(Al₂O₃)) of 0.25 g.L⁻¹, and [Eu(III)] was varied from 0 to 3 × 10⁻³ mol.L⁻¹ at an ionic strength (*I*) fixed at 0.02 mol.L⁻¹ NaCl. Sorption of the acids as a function of pH was studied from pH 4 to 8 at C(Al₂O₃) = 0.5 g.L⁻¹, [Eu(III)] = 10⁻⁵ mol.L⁻¹, and *I* = 0.02 mol.L⁻¹ NaCl. The changes in the luminescence of Eu(III) vs. pH (4.70, 5.25, 6.15, 6.65 and 7.05) were recorded at C(Al₂O₃) = 0.5 g.L⁻¹, [Eu(III)] = 10⁻⁵ mol.L⁻¹, and *I* = 0.01 mol.L⁻¹ NaCl.

Determination of electrophoretic mobility using zetametry. Binary systems were analyzed without dilution with a NanoZS Zetasizer (Malvern Instruments, Orsay, France) equipped with a Malvern ZEN1010 cell to permit measurements with high concentration samples without degradation of samples. The voltage was set to 50 V both in Fast Field Reversal mode– to determine the electrophoretic mobility – and in Slow Field Reversal mode– to determine dispersion of the value.

Preparation of Eu(III)/Acid/Al₂O₃ ternary systems. Stocks solutions were used to prepare samples with *I* = 0.01 mol.L⁻¹ NaCl, C(Al₂O₃) = 0.5 g.L⁻¹, [Eu(III)] = 10⁻⁵ mol.L⁻¹ and increasing amount of HPhb and HProto, from 5 × 10⁻⁵ to 4.5 × 10⁻³ mol.L⁻¹.

Determination of the phenolic acid concentration. Absorbance spectra were recorded in a 1 cm quartz cuvette using a UV2550PC-CE Spectrophotometer (Shimadzu, Marne-la-Vallée, France). UV/Vis spectra were recorded at 20°C between 200 and 600 nm and pH of all studied samples was set to 5.0 by adding drops of 1 mol.L⁻¹ HCl or NaOH. Concentrations of HPhb and HProto were determined in the supernatants at 247 and 253 nm, respectively, using 7-point calibration curves in the range 8 to 200 µmol.L⁻¹. Some samples were diluted before analysis to meet the concentration range of the calibration curve.

Determination of total Eu and Al concentration. The concentrations of total Eu and Al in supernatants were measured by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) with a Perking Elmer Optima 2000 DV Spectrometer. Eu concentrations were determined at wavelengths 412.970 nm and 381.967 nm using 5-points or 6-points calibration curves (0, 100, 200, 1000, 10 000 ppm or 0, 10, 100, 200, 500, 2000 ppm). Concentrations of

Al were determined at wavelengths 396.153 nm and 308.215 nm using a 5-points calibration curve (0, 20, 100, 1000, 10 000 ppm). Some samples were diluted before analysis to meet the concentration range of the calibration curve.

Time-Resolved Luminescence Spectroscopy (TRLS). The excitation laser beam was generated by a 355 nm tripled output of a continuum Nd:YAG laser (Continuum, Excel Technology, Villebon-sur-Yvette, France) coupled to an optical parametric oscillator system (Panther, Continuum, Santa Clara, CA). The TRLS signal was collected at 90° and focused onto a 1 mm slit Acton spectrometer equipped with a 600 lines/mm grating (Princeton, Evry, France). Emission spectra were recorded with a CCD camera at -15°C. For the time-resolved spectra acquisition, the luminescence signal was collected during a time gate width (W) of 300 μ s, at an initial delay time (D) of 10 μ s after the excitation laser flash. For the decay time determination, the number of steps in delay times varied from one sample to another depending on the remaining luminescence after each delay. The acquisitions were stopped when the luminescence became inferior to the background noise. To increase the signal-to-noise ratio, 300 to 1000 accumulations were performed for each spectrum. All measurements were carried on at room temperature (20°C). The excitation wavelength was set at $\lambda_{\text{exc}} = 394.8$ nm, i.e. in the $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ transition of Eu^{3+} . For each obtained spectrum a background correction was performed, consisting in subtracting background noise from each spectrum. Then, the luminescence was divided by the incident laser energy during the acquisition and by the number of acquisitions. In that manner, all the spectra were directly comparable.

After inner conversion from the 5L_6 excited state, the transitions from the 5D_0 excited state to the ground 7F_j manifold are responsible for the recorded luminescence³². In the acquisition window, these transitions are the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition ($\lambda_{\text{max}} \approx 580$ nm), which is a dipolar magnetic and electric transition theoretically forbidden, the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition ($\lambda_{\text{max}} \approx 592$ nm), which is a dipolar magnetic transition, and the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition ($\lambda_{\text{max}} \approx 618$ nm), which is described as a hypersensitive transition³³ as it is highly correlated to the chemical environment of Eu(III).

The luminescence decay is described by a first order kinetics, and for a purely integrative system like a CCD camera the luminescence signal is given by equation (1):

$$F_i = \int_D^{D+W} F_i^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) dt = F_i^0 \tau_i \exp\left(-\frac{D}{\tau_i}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{W}{\tau_i}\right)\right) \quad (1)$$

where F_i^0 and τ_i are the initial luminescence intensity and decay time of the i^{th} species, respectively.

The luminescence decays were fitted according to a non-linear procedure, and the standard deviations were evaluated using Microsoft Excel Macro SolverAid³⁴. The main drawback of this method is the difficulty to discriminate excited species that are showing very close τ_i values. Only both the determination of τ_i and the analysis of the spectra for various delay times would permit to evidence multi-exponential decay³⁵.

The peak area ratio between the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ and the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transitions, referred as $^7F_2/^7F_1$, will be used to characterize chemical environment of Eu(III).

For the sake of comparison, the intensities of the spectra presented in this work were normalized to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition maximum (592 nm) (the average value of five points around the maximum was taken) and are referred as 'normalized TRL spectra'.

Results and discussion

Binary Eu(III)/Al₂O₃ system

Sorption capacity of Eu(III) onto Al₂O₃. Sorption isotherm of Eu(III) onto Al₂O₃ – i.e. amount of Eu(III) sorbed onto Al₂O₃ as a function of equilibrium [Eu(III)] – was determined by measuring the amount of Eu(III) sorbed onto Al₂O₃, as Eu(III) initial concentration varied, using ICP-AES. As presented in Figure VI-1, the amount of sorbed Eu(III) onto Al₂O₃ particles increases upon increasing [Eu(III)] without reaching a plateau. It means that sorption capacity of Eu(III) onto Al₂O₃ is very high. Working with [Eu(III)] > 2.10⁻⁴ mol.L⁻¹ was not possible because of the precipitation of EuOHCO₃(s)³⁶. As a comparison, the amount of occupied surface sites ranges from 0 to 3.5%.

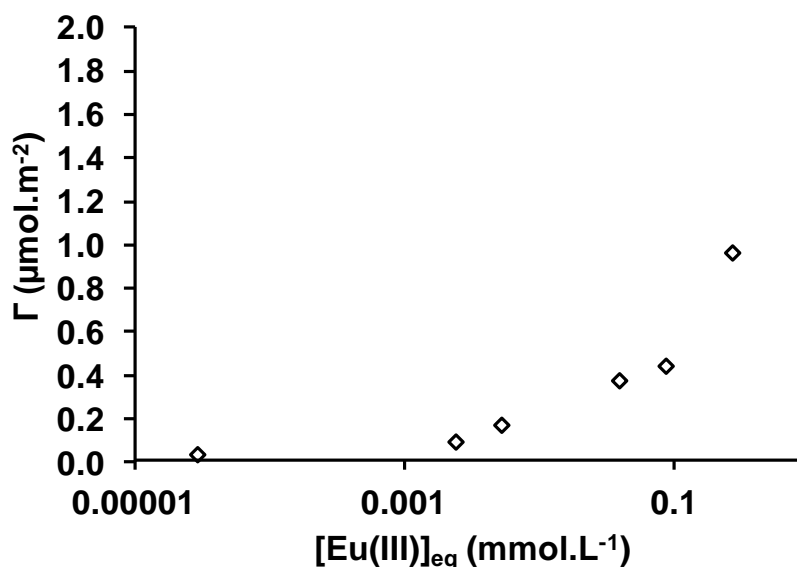


Figure VI-1: Sorption isotherm of Eu(III) onto Al₂O₃. Experimental conditions: C(Al₂O₃) = 0.25 g.L⁻¹, I = 0.02 mol.L⁻¹ NaCl, pH = 6.0. The error bars are included into the dot thickness.

Influence of pH on the sorption of Eu(III) onto Al₂O₃. The influence of pH on the sorption of Eu(III) onto Al₂O₃ was determined by measuring the amount of Eu(III) remaining in the supernatant after centrifugation for different equilibrium pH. The pH isotherm is presented in Figure VI-2 and shows a typical evolution of the sorption of a lanthanide onto an Al₂O₃ surface^{18, 22, 37-40}. Sorption increases steadily with increasing pH with a pH-edge between 5 and 7. This behavior is correlated to the first hydrolysis constant of Eu(III) ($\log_{10}^* \beta_1 = -7.64$)³⁶ as often observed by others⁴¹⁻⁴⁴. Indeed, Kumar *et al.* showed that sorption of Eu(III) onto silica and Al₂O₃ as a function of pH is very similar whereas their point of zero charge are very different, around 2 and in the range 8-9.5 for silica and Al₂O₃, respectively³⁷.

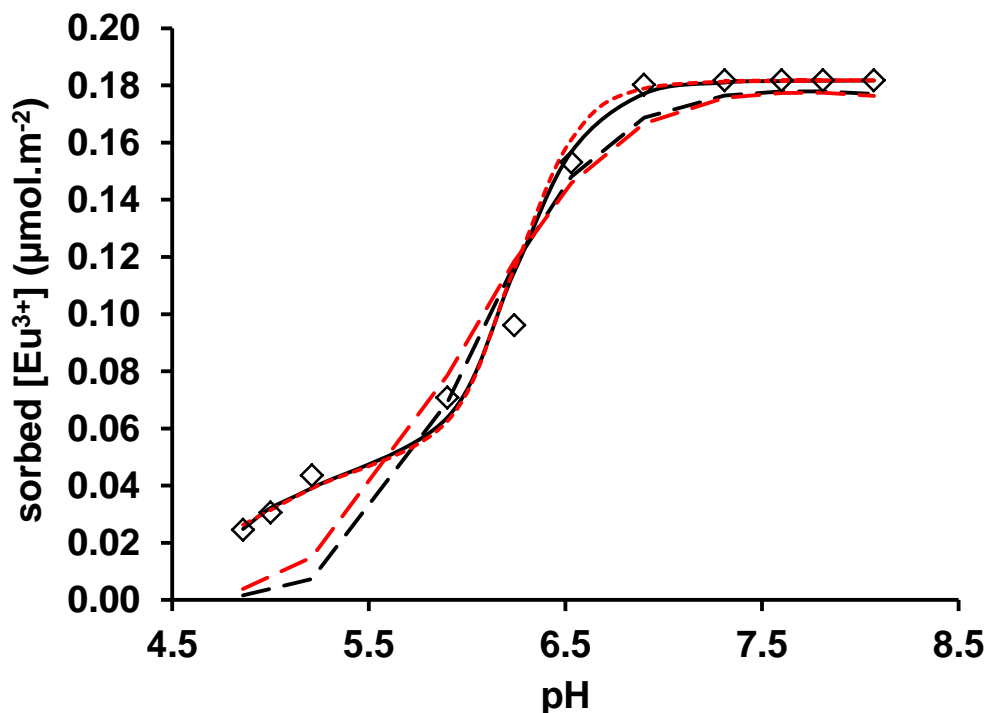
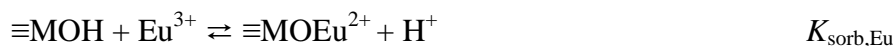


Figure VI-2: The pH isotherm for Eu(III) onto Al₂O₃. Experimental conditions: C(Al₂O₃) = 0.5 g.L⁻¹, I = 0.02 mol.L⁻¹ NaCl, total initial [Eu(III)] = 10⁻⁵ mol.L⁻¹. The error bars are included into the dot thickness. Fitted curve obtained with FITEQL software ⁴⁵: CCM model using 1 sorption site, dashed black line; CCM model using 2 sorption sites, plain black line; DLM model using 1 sorption site, red dashed line; DLM model using 2 sorption sites, red dotted line.

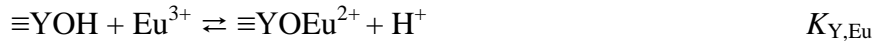
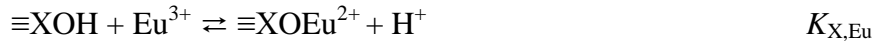
Data were fitted using the constant capacitance model (CCM) and double layer model (DLM) models with FITEQL 4.0 software ⁴⁵, using oxide characteristics determined in ²⁰ and recalled in Table VI-1. First, only one sorption equilibrium was considered:



The results obtained using CCM and DLM are presented in Table VI-1 and lead to very similar fit quality, as shown in Figure VI-2. Sorption constant obtained with CCM and DLM showed different values ($\log K_{\text{sorb,Eu}} = 2.3 \pm 0.1$ for CCM and $\log K_{\text{sorb,Eu}} = 4.9 \pm 0.2$ for DLM) because the oxide characteristics are not the same for both models. The fitting curves, shown in Figure VI-1 (dashed lines), are in very good agreement for pH > 6.0 but for lower pH, the fitting underestimates sorption of Eu(III).

As a consequence, data were fitted using CCM and DLM models with two sorption sites of different energies. This could be due to the presence of two crystalline phase (or faces) of

the oxide: α -Al₂O₃ and γ -Al₂O₃, in the amount 15% and 85% respectively. The acidities of both sites are considered to have the same protolytic properties because only one amphoteric site was evidenced by potentiometric titration in a previous study²⁰.



In order to determine sorption constant for both sorption sites $\equiv\text{XOH}$ AND $\equiv\text{YOH}$, data corresponding to pH > 6.0 were first fitted to determine $\log K_{\text{X,Eu}}$ and $[\equiv\text{XOH}]$ then a second fitting procedure was done on all data to determine $\log K_{\text{Y,Eu}}$ and $[\equiv\text{YOH}]$. The results obtained using CCM and DLM are presented in Table VI-1 and lead to very similar fit quality (Figure VI-2). The fitting curves are in very good agreement for the whole pH range and one can conclude that sorption of Eu(III) onto the studied α - γ -Al₂O₃ involves two sorption sites. The sorption constants determined in this work are higher than that determined by Rabung *et al.*²⁸ and Marmier *et al.*⁴⁰ for sorption of Eu(III) and La(III) onto hematite, respectively. However, the value determined in this work corresponding to sorption of Eu(III) onto the lowest affinity site for Eu(III) ($\equiv\text{YOH}$) is in the same order of magnitude than one of the sorption site determined by Rabung *et al.*²⁸.

Table VI-1: Oxide parameters and sorption constants of Eu(III) onto Al₂O₃ using CCM and DLM model and considering one or two sorption sites.

		CCM	DLM
Oxide parameters			
$\equiv\text{MOH}_2^+ \rightleftharpoons \equiv\text{MOH} + \text{H}^+$	$\log K_1$	-7.5	-8.9
$\equiv\text{MOH} \rightleftharpoons \equiv\text{MO}^- + \text{H}^+$	$\log K_2$	-9.6	-10.1
One sorption site			
$\equiv\text{MOH} + \text{Eu}^{3+} \rightleftharpoons \equiv\text{MOEu}^{2+} + \text{H}^+$	$\log K_{\text{sorb,Eu}}$	2.3 ± 0.2	3.4 ± 0.3
Two sorption sites			
$\equiv\text{XOH} + \text{Eu}^{3+} \rightleftharpoons \equiv\text{XOEu}^{2+} + \text{H}^+$	$\log K_{\text{X,Eu}}$	6.0 ± 0.9	8.4 ± 0.9
$\equiv\text{YOH} + \text{Eu}^{3+} \rightleftharpoons \equiv\text{YOEu}^{2+} + \text{H}^+$	$\log K_{\text{Y,Eu}}$	1.2 ± 0.2	3.2 ± 0.4

Luminescence of Eu(III) in binary Eu(III)/Al₂O₃ for pH ≤ 7.1. Chemical environment of Eu(III) was studied by TRLS. Figure VI-3 shows that spectral modifications in the binary systems (for D = 10 μs) appears for pH > 6.15: the ⁵D₀→⁷F₀ transition intensity increases with pH, evidencing the loss of centro-symmetry around Eu(III) ³². Similarly, the intensity of the ⁵D₀→⁷F₂ transition increases sharply evidencing that chemical environment of Eu(III) is modified. ⁷F₂/⁷F₁ increases with pH and permits to characterize Eu(III) speciation ^{1, 22, 46}. For pH 6.65 and 7.05, the spectra obtained for D = 10 μs are superimposed. Moreover, the peak corresponding to the ⁵D₀→⁷F₁ transition is also enlarged as pH increases. This enlargement was also observed by Janot *et al.* ⁴⁷ for Eu(III)/α-Al₂O₃ binary system in the pH range 8.5 – 9.

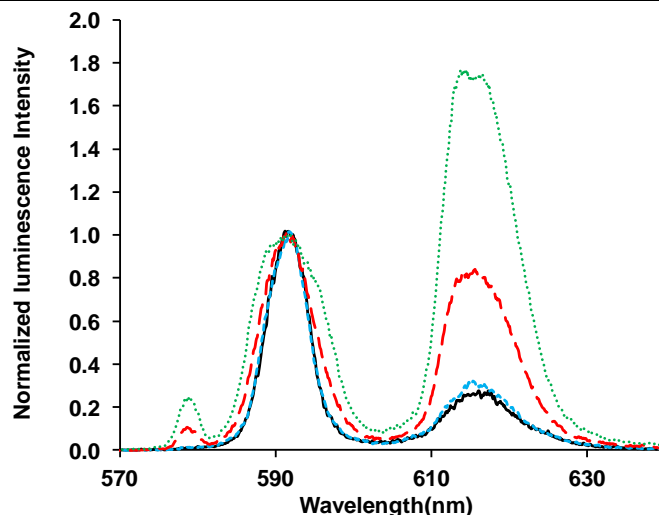


Figure VI-3: Normalized TRL spectra of Eu(III)/Al₂O₃ systems as a function of pH: pH 5.25, blue dashed line; pH 6.15, red long dashed line; pH 6.65, green dotted line, (note that a spectrum for pH 7.05 is superimposed with that of pH 6.65); free Eu³⁺ at pH 4.0, plain black line. Experimental conditions: [Eu(III)] = 10⁻⁵ mol.L⁻¹, I = 0.01 mol.L⁻¹ NaCl, C(Al₂O₃) = 0.5 g.L⁻¹.

The luminescent properties of Eu(III) obtained in this study are presented together with the results by Rabung *et al.*²² and Janot *et al.*^{18, 47} in Figure VI-4 and Figure VI-5.

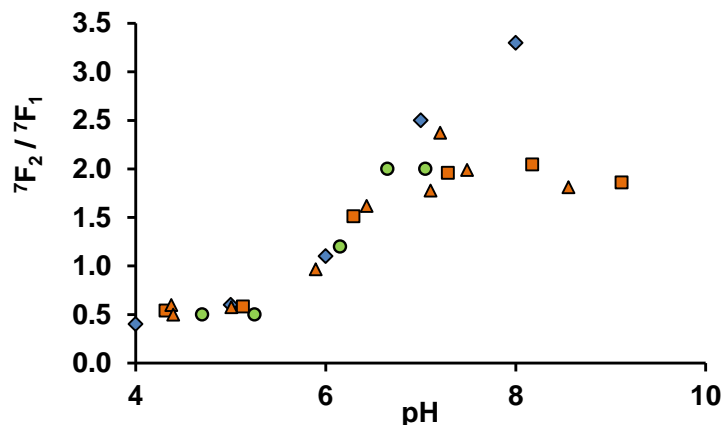


Figure VI-4: ${}^7F_2/{}^7F_1$ as a function of pH for Eu(III)/Al₂O₃ binary systems from different sources. Green circles, this work, C(Al₂O₃) = 0.5 g.L⁻¹, [Eu(III)] = 10⁻⁵ mol.L⁻¹, I = 0.01 mol.L⁻¹ NaCl. Blue diamonds, Rabung *et al.*²² C(Al₂O₃) = 0.57 g.L⁻¹, [Eu(III)] = 3.2 × 10⁻⁶ mol.L⁻¹, I = 0.1 mol.L⁻¹ (NaClO₄). Orange triangles and squares, Janot *et al.*⁴⁷ C(Al₂O₃) = 1 g.L⁻¹, [Eu(III)] = 10⁻⁶ mol.L⁻¹, I = 0.1 mol.L⁻¹ and 0.01 mol.L⁻¹ NaClO₄, respectively.

As shown in Figure VI-4 in the pH range 4-9, the obtained values for ${}^7F_2/{}^7F_1$ in this study are consistent with the data from Rabung *et al.*²² and Janot *et al.*⁴⁷ and the influence of ionic strength, in the range 0.01 – 0.1 mol.L⁻¹ is very limited, which was already observed by Janot

*et al.*⁴⁷. A value of 0.5 was obtained for ${}^7F_2/{}^7F_1$ as pH < 5 and then increases as pH increases. Only, Rabung *et al.*²² however found that ${}^7F_2/{}^7F_1$ kept increasing even for pH > 7. Note that in this work and in the one of Janot *et al.*⁴⁷, ${}^7F_2/{}^7F_1$ value was determined using peaks area whereas Rabung *et al.*²² used the intensity at two maxima wavelengths (594 and 619 nm). It is also worthwhile noting that our experimental set up is the same as the one in Janot *et al.*⁴⁷, i.e. a spectrometer equipped with a 600 lines/mm grating, whereas Rabung *et al.*²² used a 300 lines/nm grating. In the latter case, the convolution with the spectrometer is more important, leading to larger peaks with a slightly lower intensity^{34, 48}. This is particularly important in the case of high pH data of Rabung *et al.*²².

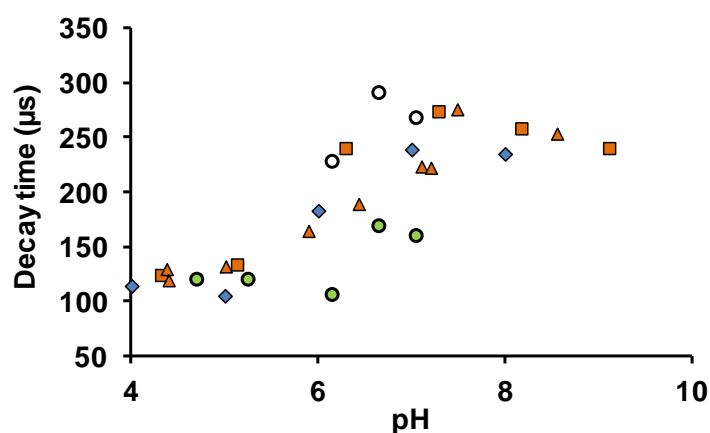


Figure VI-5: Decay time as a function of pH for Eu(III)/Al₂O₃ binary systems from different sources. Mono-exponential (or τ_1 value) from this work, green circles; Rabung *et al.*²², blue diamonds; Janot *et al.*⁴⁷, orange triangles and squares, $I = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ and 0.01 mol.L^{-1} , respectively; τ_2 value from this work when bi-exponential decay was evidenced, open circles; (experimental conditions, see Figure VI-4).

For Eu(III)/Al₂O₃ binary system at pH 4.7 (Figure VI-5) we obtained a mono-exponential decay ($\tau = 120 \pm 5 \text{ } \mu\text{s}$). This value is slightly higher than for free Eu³⁺ ($\tau = 112 \pm 5 \text{ } \mu\text{s}$ in ¹), consistently with otherwise published data^{18, 22, 47, 49}. Concurrently, the spectrum recorded for $D = 10 \text{ } \mu\text{s}$ and pH 4.7 is not modified compared to free Eu³⁺, which is the consequence of the small amount of sorbed Eu(III) (see Figure VI-2) that cannot be evidenced by TRLS. The main contribution to the TRLS signal, in the Eu(III)/Al₂O₃ binary system at pH 4.7 is due to free Eu³⁺.

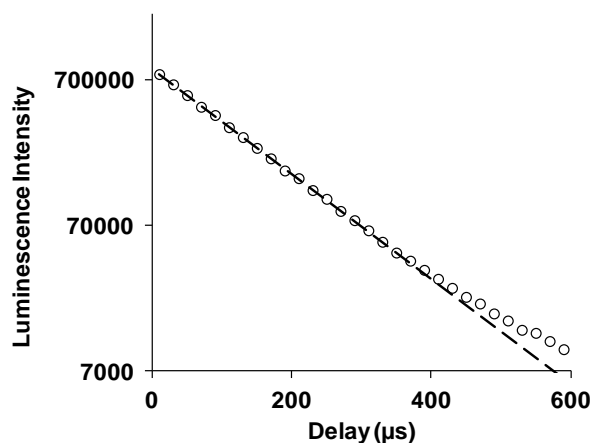


Figure VI-6: Luminescence decay of the Eu(III) $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition in the binary system Eu(III)/Al₂O₃, $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{Eu(III)}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$, pH 5.25. Open circles, experimental data; dashed line, mono-exponential fitted curve ($\tau = 120 \pm 7 \mu\text{s}$).

Figure VI-6 shows that decay at pH 5.25 is not perfectly mono-exponential, but the fitting procedure does not permit to obtain bi-exponential decay because of a lack of signal at $D > 550 \mu\text{s}$ and of the small amount of sorbed Eu³⁺ (see Figure VI-2). The reported value of decay time in Figure VI-5 for pH 5.25 is that determined in Figure VI-6 with mono-exponential fitting. It is higher than that for Eu³⁺, evidencing that the amount of sorbed Eu(III) increases from pH 4.7 to 5.25. It is consistent with the results on Figure VI-2 where the amount of sorbed Eu(III) increases with pH. Moreover, Takahashi *et al.*²³ proposed that the surface complex formed at pH 5 with montmorillonite was of outer sphere type, meaning that sorption occurs via the second hydration sphere of Eu(III) and that decay time was not significantly different from that of free Eu³⁺; only spectra of Eu(III) sorbed onto montmorillonite and of Eu(H₂O)_n³⁺ were slightly different.

At pH 6.15, a bi-exponential decay is evidenced ($\tau_1 = 106 \pm 5 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 228 \pm 10 \mu\text{s}$) as highlighted in Figure VI-7. This result differs from Rabung *et al.*²² and Janot *et al.*^{18, 47} who both found mono-exponential decays at this pH. The τ_1 value ($106 \pm 5 \mu\text{s}$) obtained in this study is not significantly different from that of free Eu³⁺ and τ_2 ($228 \pm 10 \mu\text{s}$) is very close to that obtained by Janot *et al.*⁴⁷ at this pH for $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$. These results are consistent with the formation of an inner sphere complex between Eu(III) and Al₂O₃ surface sites, as pH increases because both spectrum and decay time are modified²².

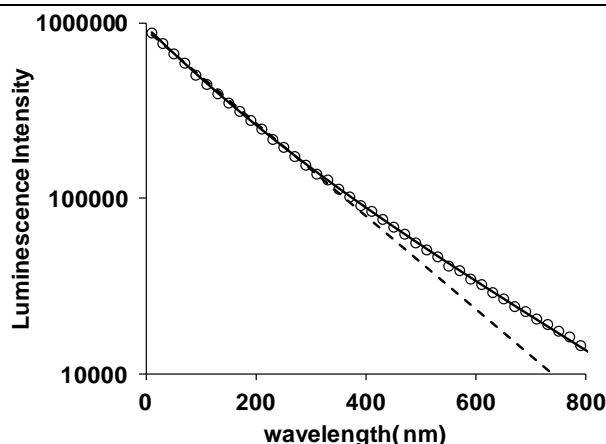


Figure VI-7: Luminescence decay of the Eu(III) $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition in the binary system Eu(III)/Al₂O₃. $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{Eu(III)}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$, pH 6.15. Experimental data, open circles; mono-exponential fitted curve, dashed line, ($\tau_1 = 164 \pm 8 \mu\text{s}$); bi-exponential fitted curve, plain line, ($\tau_1 = 106 \pm 5 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 228 \pm 10 \mu\text{s}$).

For both pH 6.65 and 7.05, similar bi-exponential decays were observed, i.e. pH 6.65: $\tau_1 = 169 \pm 8 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 291 \pm 15 \mu\text{s}$ and pH 7.05: $\tau_1 = 160 \pm 8 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 268 \pm 12 \mu\text{s}$. Both decay times were significantly different from that of free Eu³⁺. Neither Rabung *et al.*²² nor Janot *et al.*^{18, 47} found bi-exponential decay times for Eu(III)/Al₂O₃ binary system even above pH 7, where the Eu(III) carbonate and hydroxide aqueous complexes are present. However, the obtained values for τ_2 are very close to that obtained by Janot *et al.*⁴⁷ in this pH range with $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$.

In our case, the observed bi-exponential decays could evidence the two different type of sites previously proposed, and by others for different oxides^{22, 50}. The comprehensive description of spectra and determination of all sorbed or dissolved Eu(III) species is not possible because of the complexity of Eu(III) speciation for pH above 6 as Eu(III) carbonate and hydroxide are present. To further elucidate Eu(III) speciation in such a case, it would be necessary to perform experiments in a carbonate-free atmosphere.

Ternary system Eu(III)/HPhb/Al₂O₃

Sorption of HPhb onto Al₂O₃. Sorption isotherms of HPhb onto Al₂O₃ in the HPhb/Al₂O₃ binary system and Eu(III)/HPhb/Al₂O₃ ternary systems are given in Figure VI-8.

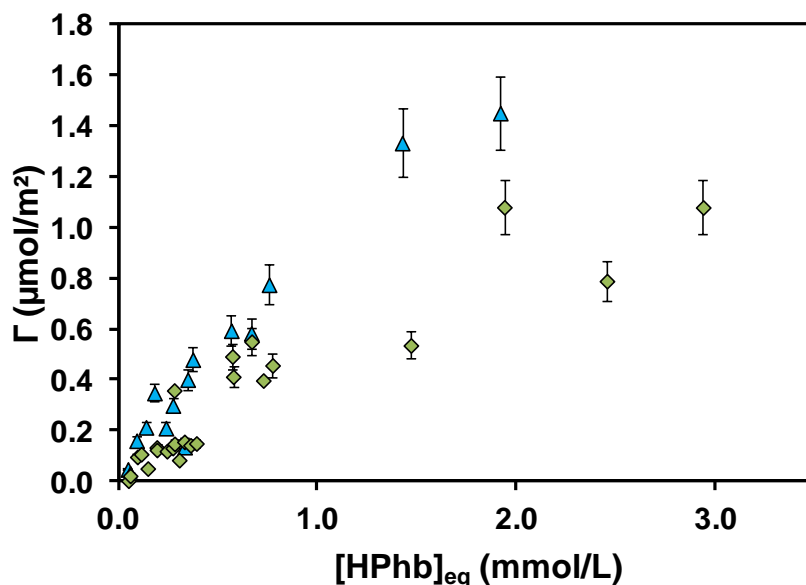


Figure VI-8: Sorption of HPhb onto Al_2O_3 in HPhb/ Al_2O_3 binary system (green diamonds, from ²⁰) and Eu(III)/HPhb/ Al_2O_3 ternary system (blue triangles). Experimental conditions: $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$; pH 5,0; $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$; in ternary system: $[\text{Eu(III)}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Error bars represent experimental uncertainty.

As presented in Figure VI-8, HPhb sorption is higher in the ternary system as compared to the HPhb/ Al_2O_3 binary system, especially for $[\text{HPhb}]_{\text{eq}} > 1 \text{ mmol.L}^{-1}$. It means that the presence of Eu(III) favors HPhb sorption onto Al_2O_3 . Janot *et al.* ⁴⁷ showed that Eu(III) increased sorption of Purified Aldrich Humic Acid (PAHA) onto $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ for high PAHA concentration ($> 20 \text{ mg}_{\text{PAHA}} \cdot \text{g}_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{-1}$) before the Eu(III) pH-edge, but the sorption of a humic acid and a simple organic acid are barely comparable ^{51, 52}. Interpretation of this observation is not straightforward. Conversely, as shown on Figure VI-9, the amount of sorbed Eu(III) in the ternary system is close to that sorbed in the Eu(III)/ Al_2O_3 binary system. It means that the presence of HPhb does not modify the amount of sorbed Eu(III). However the dispersion of experimental data in the Eu(III)/HPhb/ Al_2O_3 ternary system increases as the concentration of HPhb increases (Figure VI-9). At pH 5.0, sorption of HPhb onto Al_2O_3 is achieved only through the carboxylate group, as already discussed in ²⁰. Formation of EuPhb^{2+} is also achieved via the carboxylate group of HPhb, as discussed in ¹. Thus a sorbed molecule of HPhb cannot further complex Eu(III). This could explain the constant amount of sorbed Eu(III) whatever the HPhb concentration. For higher pH, the deprotonation of phenolic oxygen (O_{phen}) could lead to an increase of the amount of sorbed Eu(III). Similarly, Alliot *et al.* ¹⁶ showed that in the low acetate and carbonate concentration range (below 10 mmol.L^{-1}), the amount of sorbed Eu(III) onto Al_2O_3 is constant.

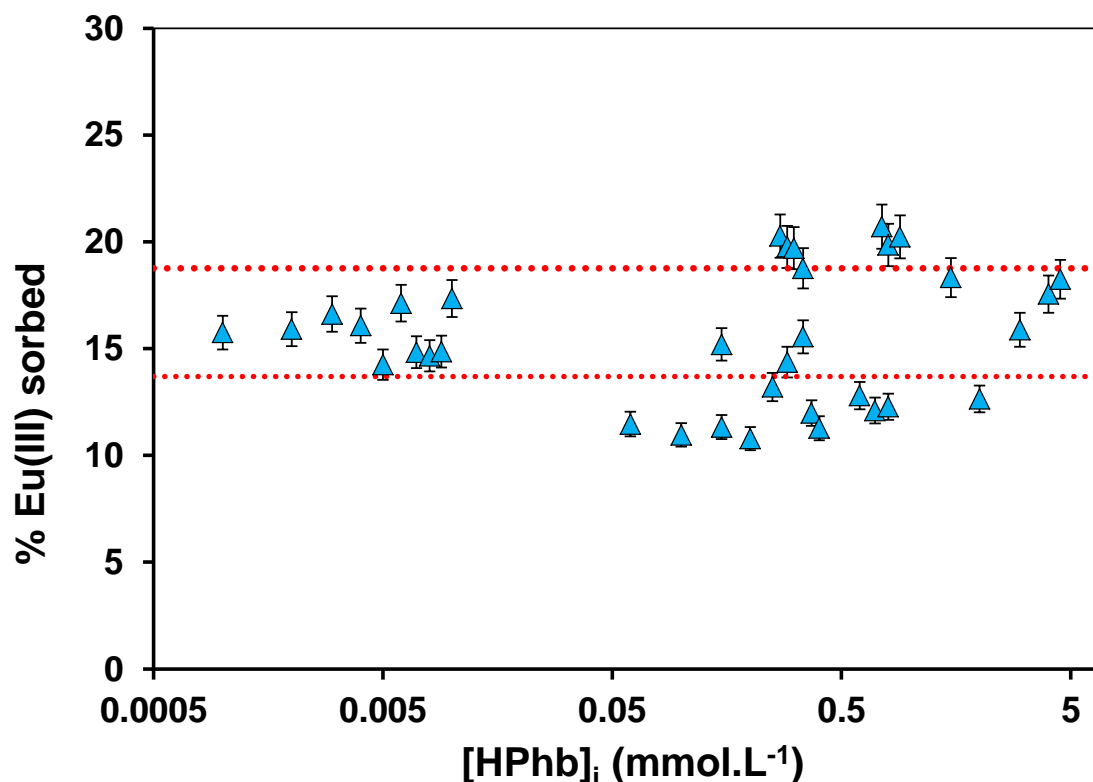


Figure VI-9: Sorption of Eu(III) onto Al₂O₃ in Eu(III)/Al₂O₃ binary system (red dotted lines, range determined with 4 independent experiments) and in Eu(III)/HPhb/Al₂O₃ ternary system (blue triangles). [Eu(III)] = 10⁻⁵ mol.L⁻¹; C(Al₂O₃) = 0.5 g.L⁻¹; pH 5.0; I = 0.01 mol.L⁻¹ NaCl. Error bars represent experimental uncertainty.

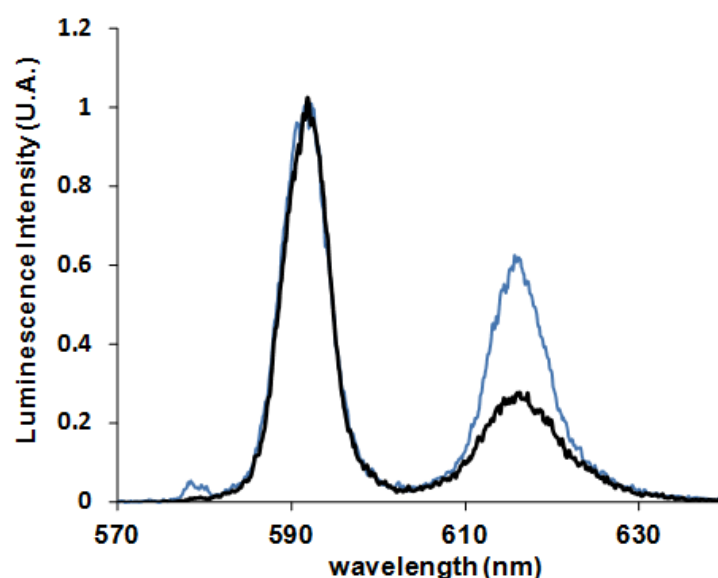


Figure VI-10: Normalized TRL spectra of Eu(III)/HPhb/Al₂O₃ ternary system (blue line) and free Eu(III) (thick black line). C(Al₂O₃) = 0.5 g.L⁻¹, [Eu(III)] = 10⁻⁵ mol.L⁻¹, [HPhb] = 6.10⁻⁴ mol.L⁻¹, pH 5.0, I = 0.01 mol.L⁻¹ NaCl.

Figure VI-10 presents TRL spectra for Eu^{3+} and for the $\text{Eu(III)/HPhb/Al}_2\text{O}_3$ ternary system ($[\text{HPhb}] = 0.6 \text{ mmol.L}^{-1}$). The $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition is visible in the ternary system, evidencing the loss of centro-symmetry around Eu(III) ³². Moreover, the intensity of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition is almost three times higher in the ternary system as compared to free Eu(III) . It evidences that chemical environment of Eu(III) has changed upon complexation by Phb^- and/or sorption onto Al_2O_3 .

The $\text{Eu(III)/HPhb/Al}_2\text{O}_3$ ternary system was studied as a function of $[\text{HPhb}]$. The evolution of $^7\text{F}_2/^7\text{F}_1$ and of decay times of Eu(III) luminescence are given in Figure VI-11 (a) and (b), respectively, together with data concerning binary systems (Eu(III)/HPhb and $\text{Eu(III)/Al}_2\text{O}_3$) and free Eu^{3+} .

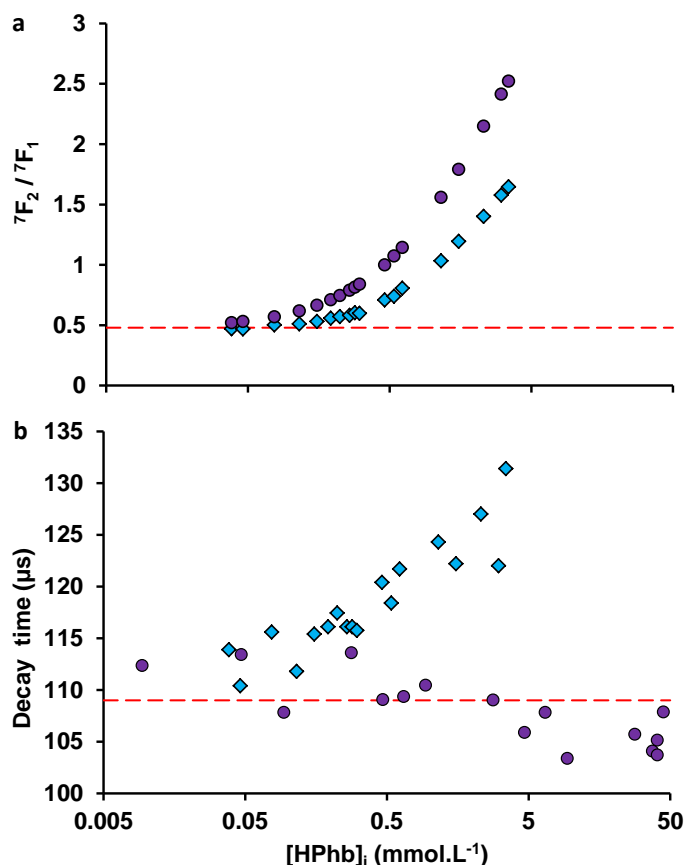


Figure VI-11: $^7\text{F}_2/^7\text{F}_1$ (a) and mono-exponential decay times (b) of Eu^{3+} (dashed line; data for $\text{Eu(III)/Al}_2\text{O}_3$ are superimposed), Eu(III)/HPhb (circles) and $\text{Eu(III)/HPhb/Al}_2\text{O}_3$ (diamonds). $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{Eu(III)}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$, pH 5.0 (Eu^{3+} , $\text{Eu(III)/Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Eu(III)/HPhb/Al}_2\text{O}_3$), pH 5.5 (Eu(III)/HPhb).

It is worthwhile noting that in ternary samples, decay times were mono-exponential. For $[\text{HPhb}]$ below $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, no difference between the binary systems and the ternary system

can be evidenced. Indeed, the asymmetry ratio is 0.5 in all samples studied, and the decay time is approximately 110 μs . In this concentration range, sorption of Eu(III) and of HPhb are also very similar to that obtained in binary systems. It means that the Eu(III)/HPhb/ Al_2O_3 ternary system can be described as a sum of binary systems when $[\text{HPhb}] < 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. EuPhb^{2+} is formed in solution and HPhb and Eu(III) are sorbed onto Al_2O_3 , as it was the case in the binary systems HPhb/ Al_2O_3 and Eu(III)/ Al_2O_3 , respectively. However, differences can be outlined for $[\text{HPhb}]$ higher than $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ because ${}^7\text{F}_2/{}^7\text{F}_1$ in the Eu(III)/HPhb/ Al_2O_3 ternary system increases sharper than in the Eu(III)/HPhb binary system, as shown in Figure VI-11a.

Similarly, decay times in the Eu(III)/HPhb/ Al_2O_3 ternary system are higher than in all binary systems as it reaches approximately 130 μs (Figure VI-11b). These spectroscopic differences between binary and ternary systems for $[\text{HPhb}] > 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ evidence the presence of a new specie in the ternary system, involving the three partners: Eu(III), HPhb and Al_2O_3 surface sites

In order to describe this new species, the luminescence was recorded with a delay time D of 470 μs . This aims at making negligible the luminescence due to free Eu(III) ($\tau = 110 \mu\text{s} \pm 5 \mu\text{s}$)¹, binary Eu(III)/ Al_2O_3 ($\tau \approx 110 \mu\text{s} \pm 5 \mu\text{s}$) and binary Eu(III)/HPhb ($\tau \approx 110 \mu\text{s} \pm 5 \mu\text{s}$)¹.

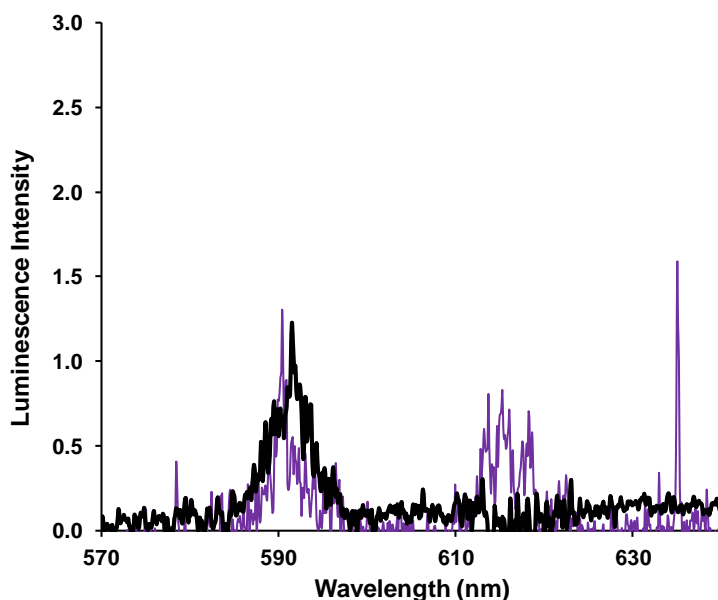


Figure VI-12: Normalized TRL spectra for free Eu(III) (black thick line; data for binary Eu(III)/ Al_2O_3 are superimposed) and Eu(III)/HPhb (purple). $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl, free Eu(III): pH 5.0, $[\text{Eu(III)}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; Eu(III)/HPhb binary system : pH 5.5, $[\text{Eu(III)}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HPhb}] = 3.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

As presented in Figure VI-12, for free Eu(III) and in all binary systems (even for Eu(III)/HPhb with high concentration of Phb⁻), luminescence of the ⁵D₀→⁷F₂ transition ($\lambda_{\text{max}} \approx 618 \text{ nm}$) is very weak and the signal is hardly over the background noise.

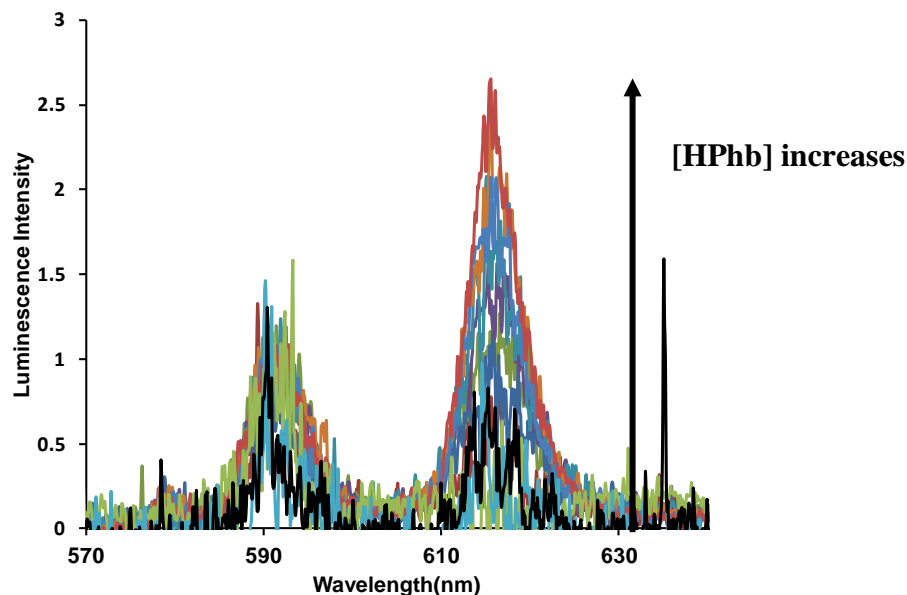


Figure VI-13: Normalized TRL spectra in the Eu(III)/HPhb/Al₂O₃ ternary system. C(Al₂O₃) = 0.5 g.L⁻¹, [Eu(III)] = 10⁻⁵ mol.L⁻¹, pH 5.0, I = 0.01 mol.L⁻¹ NaCl.

For ternary systems containing high HPhb concentrations, the intensity of the ⁵D₀→⁷F₂ transition increases as a function of HPhb concentration (Figure VI-13). It evidences the presence of specie(s) other than Eu³⁺ and that was (were) not present in the binary systems. The decay time of the(se) species is (are) higher than 110 μs because luminescence remains significant for a delay times of 470 μs . A more precise determination of decay time(s) and of the number of species was not possible because the signal became too low after 500 μs . Eventually, these results assess the formation of a ternary surface complex involving Eu(III), HPhb and the Al₂O₃ surface sites with decay time close to, but slightly higher than 110 μs .

An attempt for fitting data using FITEQL 4.0 software⁴⁵ was done in order to describe the interactions taking place and possibly to determine a sorption constant for the ternary complex previously evidenced with TRLS. First, the data were fitted assuming that the ternary system can be described as a sum of the different binary systems. Moreover, the following assumptions were done: (1) Eu³⁺ can sorb onto $\equiv\text{YOH}$ and $\equiv\text{XOH}$ sites previously described with sorption constants from Table VI-1; (2) HPhb can sorb onto $\equiv\text{YOH}$ and $\equiv\text{XOH}$ sites with the sorption constant determined in²⁰ ($\log K_{\text{sorb, HPhb}} = 3.4$); and (3) Formation of EuPhb²⁺ in solution using the complexation constant determined in¹.

Figure VI-14 shows that the amount of sorbed HPhb was slightly underestimated by fitting using these hypotheses. The amount of sorbed Eu(III) was well fitted; note that the calculation shows that the amount of sorbed Eu(III) was expected to slightly decrease for the highest HPhb concentrations tested, which is not observed in our experiment, either because of the high data dispersion or because of the presence of a ternary complex, evidenced spectroscopically and resulting in sorption of EuPhb^{2+} onto Al_2O_3 . However, determining a sorption constant for this complex was not possible because the decrease was too small. To do so, one could imagine working with higher HPhb concentrations.

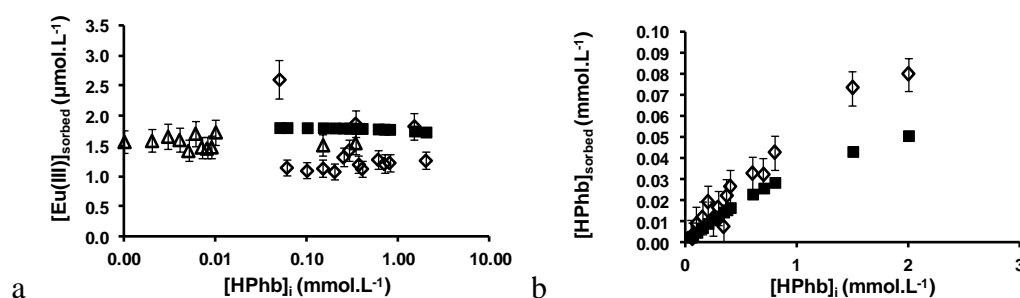


Figure VI-14: Sorption of Eu(III) (a) and HPhb (b) onto Al_2O_3 as a function of initial [HPhb] (open triangles) and fitted points using FITEQL 4.0 (plain squares). Experimental conditions: see Figure VI-8 and Figure VI-9.

Ternary system Eu(III)/HProto/ Al_2O_3

Sorption of HProto onto Al_2O_3 . Sorption isotherms of HProto onto Al_2O_3 in the HProto/ Al_2O_3 binary system and Eu(III)/HProto/ Al_2O_3 ternary systems are given in Figure VI-15.

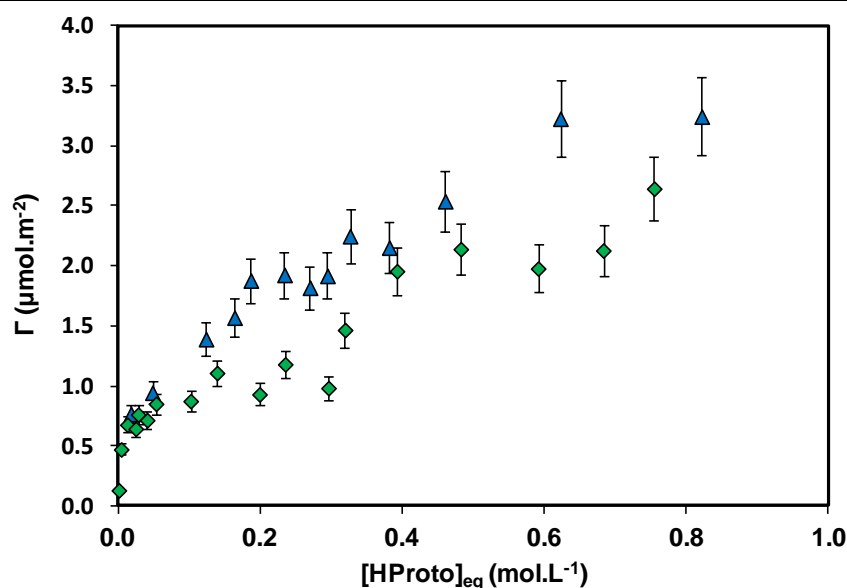


Figure VI-15: Sorption of HProto onto Al₂O₃ in HProto/Al₂O₃ binary system ($C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$, pH 5.0, $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl, green diamonds) and in Eu(III)/HProto/Al₂O₃ ternary system ($C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$, pH 5.0, $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl, $[\text{Eu(III)}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, blue triangles). Error bars represent experimental uncertainty.

As shown in Figure VI-15, sorption of HProto is slightly higher in the ternary system than in the HProto/Al₂O₃ binary system. Again, it means that the presence of Eu(III) slightly favors HProto sorption onto Al₂O₃, however to a smaller extent than HPhb.

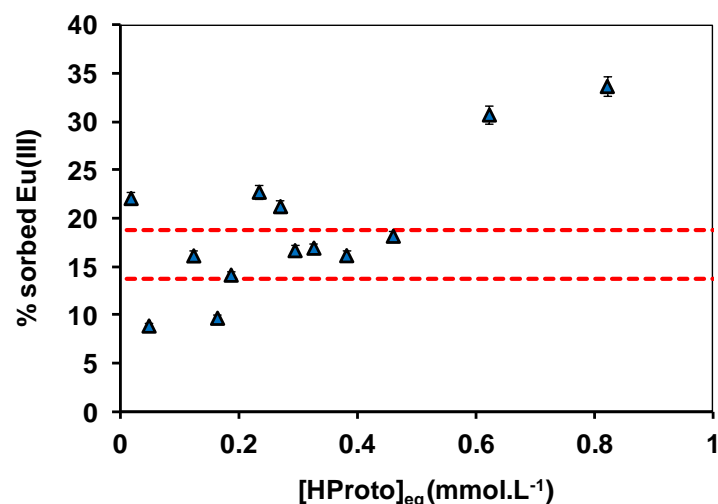


Figure VI-16: Sorption of Eu(III) in Eu(III)/Al₂O₃ binary system (dotted red lines; the range representing the mean values of 4 independent experiments) and in Eu(III)/HProto/Al₂O₃ ternary system (blue triangles). $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{Eu(III)}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 5.0, $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl.

As shown in Figure VI-16, the amount of Eu(III) sorbed onto Al₂O₃ is of the same order of magnitude, in the Eu(III)/HProto/Al₂O₃ ternary system and in the Eu(III)/Al₂O₃ binary system. However for [HProto] > 0.6 mmol.L⁻¹, the amount of sorbed Eu(III) seems to slightly increase.

As for the case of Eu(III)/HPhb/Al₂O₃ ternary system, ⁷F₂/⁷F₁ and decay times in the Eu(III)/HProto/Al₂O₃ ternary system were compared to those of the binary systems and free Eu(III) in Figure VI-17.

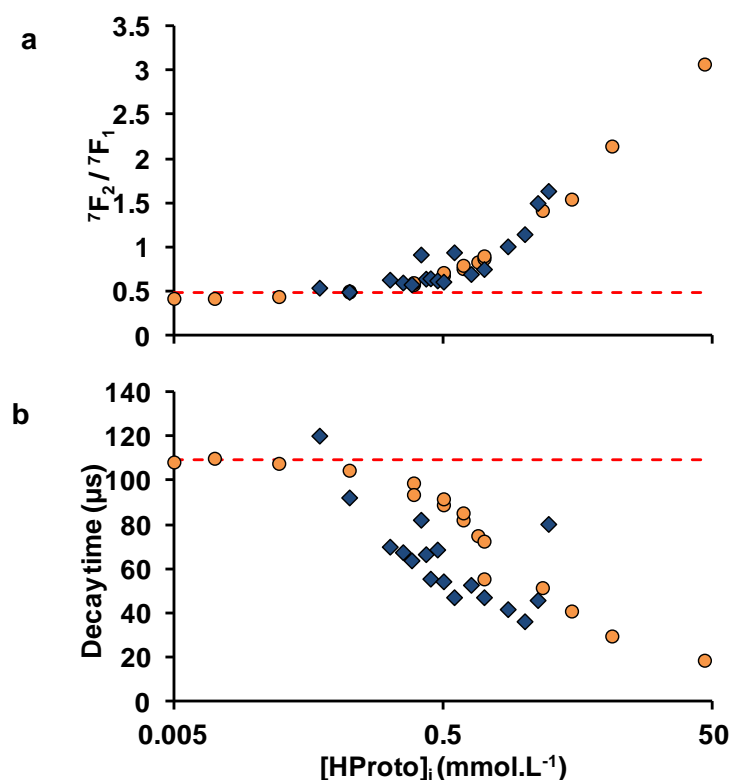


Figure VI-17: ⁷F₂/⁷F₁ (a) and decay time (b) of free Eu(III) (dashed line; data for binary Eu(III)/Al₂O₃ are superimposed), Eu(III)/HProto (circles) and ternary Eu(III)/HProto/Al₂O₃ (diamonds). *I* = 0.01 mol.L⁻¹ NaCl, free Eu(III), Eu(III)/Al₂O₃, Eu(III)/HProto/Al₂O₃: C(Al₂O₃) = 0.5 g.L⁻¹, [Eu(III)] = 10⁻⁵ mol.L⁻¹, pH 5.0; Eu(III)/HProto: [Eu(III)] = 10⁻⁶ mol.L⁻¹, pH 5.5.

For Eu(III)/HProto/Al₂O₃ ternary system, both ⁷F₂/⁷F₁ and decay times were very close to those obtained for binary Eu(III)/HProto. Only data dispersion was slightly higher in Eu(III)/HProto/Al₂O₃ ternary system. This result means that the chemical environment of Eu(III) in the ternary system was very similar to that in the Eu(III)/HProto binary system. In particular, as only mono-exponential decay are evidenced in the Eu(III)/HProto/Al₂O₃ ternary

system; luminescence due to Eu(III) sorbed directly onto Al₂O₃ was very weak, as it was already the case in binary Eu(III)/Al₂O₃ system. However, because of the decrease in decay time as a function of [HProto], it was not possible to more precisely characterize Eu(III) speciation, the TRLS signal being too low after 100 μ s.

As for the Eu(III)/HPhb/Al₂O₃ ternary system, fitting was done using FITEQL⁴⁵, using the same hypotheses. Considering the ternary system as a sum of the binary systems did not permit to describe the increase in Eu(III) sorption for [HProto] > 0.6 mmol.L⁻¹ and the amount of sorbed HProto was slightly underestimated. As a consequence, EuProto²⁺ was assumed to sorb also on Al₂O₃ surface sites with:



This new species did not permit to describe the whole system. Indeed, as shown in Figure VI-18, even for $\log K_{\text{sorb,EuProto}^{2+}} = 0.01$, sorption of Eu(III) is overestimated. This evidenced again a synergetic effect between Eu(III) and HProto for sorption but further information about speciation are very difficult to obtain in this work. Further experiments are needed.

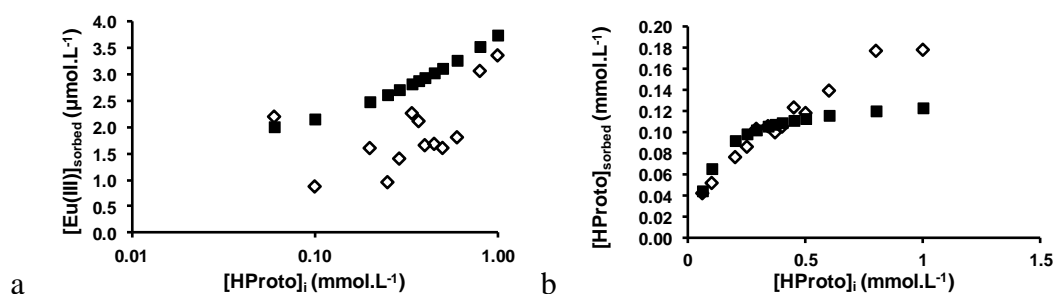


Figure VI-18: Sorption of Eu(III) (a) and HPhb (b) onto Al₂O₃ as a function of initial [HPhb] (open triangles) and fitted points using FITEQL 4.0⁴⁵ (plain squares). Experimental conditions: see Figure VI-15 and Figure VI-16.

Finally, one could imagine that, as for the Eu(III)/HProto/Al₂O₃ ternary system, both Eu³⁺ and Proto⁻ are sorbed onto Al₂O₃, and that sorption of HProto mainly occur via the carboxylate group, as in binary systems. This is consistent with the fact that, for low HProto concentrations, sorption of Eu(III) in the ternary system is close to that in Eu(III)/Al₂O₃ binary system but also that sorption of HProto in the ternary system is close to that in HProto/Al₂O₃ binary system. Of course, EuProto²⁺ is also formed in solution, involving the carboxylate group of HProto, as presented in a previous work¹. One can also imagine that for the highest [HProto], sorption of EuProto²⁺ takes place by involving the catechol group of HProto for sorption, explaining the increase of the amount of both Eu(III) and HProto onto Al₂O₃. The

small influence of HProto on Eu(III) sorption on Al_2O_3 is consistent with the results of Davis & Leckie⁵³ on the Cu(II)/HProto/ferrihydrite system. Although in our case the spectroscopic results show that the presence of organic ligand is important from the metal speciation point of view.

Conclusion

Our aim was to study the interactions occurring in a system containing three entities (i.e. Eu(III), a phenolic acid and Al_2O_3) in order to determine whether the phenolic acids modify sorption and speciation of Eu(III). We have evidenced synergistic processes for sorption of Eu(III) and phenolic acids onto Al_2O_3 . For both ternary systems studied, sorption of acid is higher than for the corresponding acid/ Al_2O_3 binary systems. Eu(III) sorption was not increased in the Eu(III)/HPhb/ Al_2O_3 ternary system as compared to the Eu(III)/ Al_2O_3 binary system. Ternary surface species involving alumina surface site, Eu(III) and HPhb was characterized for high HPhb concentrations. A spectroscopic fingerprint of this species could be recorded because the decay time of Eu(III) in this species is higher than 110 μs . Sorption of Eu(III) was increased in the Eu(III)/HProto/ Al_2O_3 ternary system as compared to Eu(III)/ Al_2O_3 binary system. However, a comprehensive description of the Eu(III)/HProto/ Al_2O_3 ternary system by TRLS was not possible because of the lack of luminescence signal as decay time of Eu(III) in binary or ternary species decreases with increasing HProto concentration.

Fitting the data showed that sorption of EuProto^{2+} had to be taken into account to describe the increased sorption of Eu(III) for high HProto concentrations. Dissolution of Al_2O_3 is not enhanced in the ternary systems as compared to acid/ Al_2O_3 binary systems previously studied²⁰. To further elucidate complexes that are formed in the Eu(III)/HProto/ Al_2O_3 ternary system, it would be interesting to study the ternary system involving catechol as it would permit to discriminate between the role of carboxylate and phenolate groups, and also to elucidate if complexation between Eu(III) and HProto in the Eu(III)/HProto/ Al_2O_3 ternary system could be achieved via the catechol group of HProto. The use of attenuated total reflectance Fourier transformed infrared (ATR-FTIR) spectroscopy would also allow to identify which chemical functions are involved in sorption, for the binary and ternary systems. Finally, using the same approach at higher pH may help to further characterize possibly occurring synergistic processes, but one would have to be careful with the presence of Eu(III) hydroxide and carbonate complexes, as pH increases.

Acknowledgement. This work was supported by the RSTB program (RPBCH project) from CEA, and the French Direction Générale de l'Armement (DGA). Camille Auriault is

acknowledged for her invaluable help in experimental work. Michel Tabarant and Hawa Badji (CEA/DEN/DANS/SEARS/LISL) are acknowledged for their help and assistance during the ICP-AES measurements.

References

1. P. Moreau; S. Colette-Maatouk; P. Vitorge; P. Gareil; P. E. Reiller, **submitted**.
2. N. Aoyagi; T. Toraishi; G. Geipel; H. Hotokezaka; S. Nagasaki; S. Tanaka, *Radiochimica Acta* **2004**, 92, (9-11), 589-593.
3. R. Aydin; U. Ozer, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* **2004**, 52, (1), 33-37.
4. Y. Hasegawa; Y. Morita; M. Hase; M. Nagata, *Bulletin Of The Chemical Society Of Japan* **1989**, 62, (5), 1486-1491.
5. C. R. Jejurkar; I. P. Mavani; Bhattach.Pk, *Indian Journal of Chemistry* **1972**, 10, (12), 1190-1192.
6. S. Kuke; B. Marmodee; S. Eidner; U. Schilde; M. U. Kumke, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular And Biomolecular Spectroscopy* **2010**, 75, (4), 1333-1340.
7. B. Marmodée; J. S. de Klerk; F. Ariese; C. Gooijer; M. U. Kumke, *Analytica Chimica Acta* **2009**, 652, (1-2), 285-294.
8. P. A. Primus; M. U. Kumke, *Journal of Physical Chemistry A* **2012**, 116, (4), 1176-1182.
9. Z. M. Wang; L. J. van de Burgt; G. R. Choppin, *Inorganica Chimica Acta* **1999**, 293, (2), 167-177.
10. G. Furrer; W. Stumm, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1986**, 50, (9), 1847-1860.
11. S. B. Johnson; T. H. Yoon; G. E. Brown, *Langmuir* **2005**, 21, (7), 2811-2821.
12. E. Molis; O. Barres; H. Marchand; E. Sauzeat; B. Humbert; F. Thomas, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, 163, (2-3), 283-292.
13. W. Stumm, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **1997**, 120, (1-3), 143-166.
14. W. Stumm; J. J. Morgan, *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. 1996.
15. C. Alliot; P. Vitorge; L. Bion; F. Mercier, *New Journal Of Chemistry* **2005**, 29, (11), 1409-1415.
16. C. Alliot; L. Bion; F. Mercier; P. Toulhoat, *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 298, (2), 573-581.
17. C. Alliot; L. Bion; F. Mercier; P. Vitorge; P. Toulhoat, *Radiochimica Acta* **2005**, 93, (8), 435-442.
18. N. Janot; M. F. Benedetti; P. E. Reiller, *Environmental Science & Technology* **2011**, 45, (8), 3224-3230.
19. T. Rabung; H. Geckeis; J. I. Kim; H. P. Beck, *Radiochimica Acta* **1998**, 82, 243-248.
20. P. Moreau; S. Colette-Maatouk; P. Gareil; P. E. Reiller, *to be submitted to Colloid and surface A*.
21. M. Marques Fernandes; T. Stumpf; B. Baeyens; C. Walther; M. H. Bradbury, *Environmental Science & Technology* **2010**, 44, (3), 921-927.
22. T. Rabung; T. Stumpf; H. Geckeis; R. Klenze; J. I. Kim, *Radiochimica Acta* **2000**, 88, (9-11), 711-716.
23. Y. Takahashi; A. Tada; T. Kimura; H. Shimizu, *Chemistry Letters* **2000**, (6), 700-701.
24. T. Vercouter; B. Amekraz; C. Moulin; E. Giffaut; P. Vitorge, *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, (21), 7570-7581.

25. F. Claret; T. Schafer; J. Brevet; P. E. Reiller, *Environmental Science & Technology* **2008**, 42, (23), 8809-8815.
26. L. Marang; S. Eidner; M. U. Kumke; M. F. Benedetti; P. E. Reiller, *Chemical Geology* **2009**, 264, (1-4), 154-161.
27. P. E. Reiller; J. Brevet; A. Nebbioso; A. Piccolo, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2011**, 78, (3), 1173-1179.
28. T. Rabung; H. Geckeis; J. I. Kim; H. P. Beck, *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, 208, (1), 153-161.
29. F. Claret; T. Schafer; T. Rabung; M. Wolf; A. Bauer; G. Buckau, *Applied Geochemistry* **2005**, 20, (6), 1158-1168.
30. V. Eliet; G. Bidoglio, *Environmental Science & Technology* **1998**, 32, (20), 3155-3161.
31. G. Lefèvre; M. Duc; P. Lepeut; R. Caplain; M. Fedoroff, *Langmuir* **2002**, 18, (20), 7530-7537.
32. J.-C. G. Bünzli, in: *Lanthanides Probes in Life, Chemical and Earth Sciences - Theory and Practice*, J.-C. G. Bünzli; G. R. Choppin, (Eds.) Elsevier: Amsterdam, 1989.
33. C. K. Jørgensen; B. R. Judd, *Molecular Physics* **1964**, 8, (3), 281-&.
34. R. de Levie, *Advanced Excel for scientific data analysis*. Oxford University Press: 2005; p 638.
35. T. Saito; H. Sao; K. Ishida; N. Aoyagi; T. Kimura; S. Nagasaki; S. Tanaka, *Environmental Science & Technology* **2010**, 44, (13), 5055-5060.
36. W. Hummel; U. Berner; E. Curti; F. J. Pearson; T. Thoenen *Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01*; NTB 02-06; NAGRA: Parkland, FL, USA, 2002.
37. S. Kumar; A. S. Kar; B. S. Tomar; D. Bhattacharyya, *Polyhedron* **2012**, 33, (1), 33-40.
38. J. P. Morel; N. Marmier; C. Hurel; N. Morel-Desrosiers, *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, 376, 196-201.
39. S. Y. Shiao; Y. Egozy; R. E. Meyer, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1981**, 43, (12), 3309-3315.
40. N. Marmier; F. Fromage, *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, 212, 252-263.
41. M. H. Bradbury; B. Baeyens, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2009**, 73, (4), 990-1003.
42. Z. J. Guo; X. M. Yu; F. H. Guo; Z. Y. Tao, *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 288, (1), 14-20.
43. P. Reiller; V. Moulin; F. Casanova; C. Dautel, *Applied Geochemistry* **2002**, 17, (12), 1551-1562.
44. X. L. Tan; X. K. Wang; C. L. Chen; A. H. Sun, *Applied Radiation and Isotopes* **2007**, 65, (4), 375-381.
45. A. Herbelin; J. Westall *FITEQL. A computer program for determination of chemical equilibrium constant from experimental data Version 4.0*, 4.0; Corvallis, Oregon, 1994.
46. J. C. Dobbs; W. Susetyo; F. E. Knight; M. A. Castles; L. A. Carreira; L. V. Azarraga, *Analytical Chemistry* **1989**, 61, (5), 483-488.
47. N. Janot. Influence de la matière organique et des surfaces minérales sur la spéciation des radionucléides en contexte environnemental. Université Paris Diderot, Paris, 2011.
48. J. Brevet; F. Claret; P. E. Reiller, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular And Biomolecular Spectroscopy* **2009**, 74, (2), 446-453.
49. W. D. Horrocks, Jr.; D. R. Sudnick, *Journal of the American Chemical Society* **1979**, 101, (2), 334-340.
50. J. R. Bargar; S. N. Towle; G. E. Brown; G. A. Parks, *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, 185, (2), 473-492.

51. P. Reiller, *Mineralogical Magazine* **2012**, 76, (7), 1233-1248.
52. P. E. Reiller; G. Buckau, in: *Radionuclide Behaviour in the Natural Environment: Science, Implications and Lessons for the Nuclear Industry*, C. Poinssot; H. Geckeis, (Eds.) Woodhead Publishing: 2012.
53. J. A. Davis; J. O. Leckie, *Environmental Science & Technology* **1978**, 12, (12), 1309-1315.

3 CONCLUSION

La première partie de ce travail a consisté à caractériser le système binaire Eu(III)/Al₂O₃. Deux sites de sorption sont nécessaires pour décrire l'influence du pH sur la sorption de Eu(III) sur Al₂O₃, cela pourrait être dû à la présence de deux phases cristallines dans l'alumine utilisée (phases α et γ).

Concernant les systèmes ternaires, les études ont été menées à pH 5,0, avec des concentrations croissantes en acide et les résultats ont été comparés à ceux obtenus pour les différents systèmes binaires (Eu(III)/acide and acide/Al₂O₃) caractérisés au cours des études précédentes.

Il en ressort qu'HPHb ne modifie pas la quantité d'Eu(III) sorbé sur les sites de surface d'Al₂O₃ dans le système ternaire Eu(III)/HPHb/Al₂O₃. En revanche, la présence d'HProto favorise la sorption de Eu(III) sur les sites de surface d'Al₂O₃, pour les concentrations élevées en HProto. Dans les deux cas, la sorption des acides est plus importante dans les systèmes ternaires que dans les systèmes binaires sans Eu(III) correspondants, attestant l'existence de synergie pour la sorption de Eu(III) et des acides sur Al₂O₃.

Pour les concentrations les plus élevées en HPHb, une espèce « ternaire », c'est-à-dire impliquant les trois entités, a pu être isolée en SLRT. En revanche, dans le système ternaire Eu(III)/HProto/Al₂O₃ cela n'a pas été réalisable en raison du déclin de luminescence rapide de Eu(III) en présence d'HProto.

Ces travaux mettent en évidence des effets synergiques pour la sorption de Eu(III) et d'un acide phénolique sur l'alumine à pH 5,0. Ils montrent également que les acides peuvent jouer à la fois sur la quantité d'Eu(III) sorbé ou sur la spéciation du cation. Afin d'avoir une vue plus complète des processus mis en jeu, il serait intéressant d'étendre ces études à d'autres acides phénoliques, à d'autres oxydes, et d'étendre la gamme de pH d'étude.

Conclusion Générale et Perspectives

Cette thèse se plaçait dans un contexte environnemental visant à comprendre le devenir des radionucléides dans les eaux de surface, notamment les actinides américium et curium, toxiques à la fois du point de vue radiologique et chimique. En milieu naturel, la spéciation du métal, et par voie de conséquence, sa biodisponibilité et sa migration, sont modifiées en raison des interactions avec les surfaces minérales et les molécules organiques possédant des fonctions carboxyliques et phénoliques. Parmi ces molécules nous nous sommes intéressés aux acides phénoliques. Ce sont des produits de dégradation de la lignine, des antifongiques naturels (et donc des précurseurs des parabènes), naturellement présents dans les sols. Dans ce contexte, la compréhension des mécanismes mis en jeu avec les acides phénoliques constitue aussi une étape vers la compréhension des interactions existant entre les radionucléides et la matière organique naturelle plus complexe (substances humiques).

Les données bibliographiques relatives à des systèmes ternaires (cation lanthanide ou actinide, acide carboxylique, surface minérale) tendent à mettre en évidence des phénomènes de synergie pour la sorption du cation. Cela signifie qu'il existe dans les systèmes ternaires des espèces impliquant les trois entités simultanément et qui n'existent donc pas dans les systèmes binaires. Les conditions expérimentales sont de grande importance pour ce type d'étude, en particulier le pH et la structure chimique même de l'acide organique.

En raison de ses propriétés chimiques similaires à celles de Am(III) et de Cm(III), Eu(III) naturel est généralement utilisé comme analogue chimique car il est plus facile à manipuler en laboratoire en raison de l'absence de caractère radioactif. Ainsi, ce travail a porté sur l'étude des interactions existant dans des systèmes contenant les trois entités Eu(III), acide phénolique et les sites de surface d'alumine (α - γ -Al₂O₃). Les trois acides phénoliques qui ont été principalement considérés sont les acides parahydroxybenzoïque (4-hydroxybenzoïque, HPhb), protocatéchique (3,4-dihydroxybenzoïque, HProto) et gallique (3,4,5-trihydroxybenzoïque, HGal) permettant ainsi d'évaluer l'influence du nombre de groupements phénoliques sur les phénomènes de sorption. Dans une moindre mesure, certaines études ont également été menées avec l'acide vanillique (4-hydroxy-3-méthoxybenzoïque, HVan).

Il a été nécessaire dans un premier temps de caractériser les interactions intervenant dans les différents systèmes binaires. Certains systèmes ont déjà été décrits, au moins partiellement, dans la littérature, c'est le cas notamment des systèmes Eu(III)/Al₂O₃ et acide phénolique/Al₂O₃. En revanche, les données disponibles sur la complexation de lanthanides

ou actinides par des acides phénoliques sont très peu nombreuses. Préalablement à l'étude de systèmes ternaires, celle de tous les systèmes binaires a été réalisée et les données expérimentales ont été ajustées à l'aide des modèles de complexation de surface.

Dans une première approche, l'électrophorèse capillaire a été évaluée, comme technique d'analyse. Cependant, en raison des caractéristiques physico-chimiques très différentes des trois entités présentes dans ces systèmes ternaires, la mise au point de conditions expérimentales permettant de telles études n'a pas été possible. L'étude du système binaire Eu(III)/Al₂O₃ a néanmoins permis de mettre en évidence la présence de deux types de sites à la surface de l'alumine pour la sorption de Eu(III).

Par la suite, la complexation de Eu(III) par les trois acides HPhb, HProto et HGal a été étudiée par SLRT. Cela a permis de déterminer les constantes de formation des espèces EuPhb²⁺ ($\log_{10}\beta^{\circ}_{\text{EuPhb}^{2+}} = 2.6 \pm 0.2$) et EuProto²⁺ ($\log_{10}\beta^{\circ}_{\text{EuProto}^{2+}} = 2.75 \pm 0.2$), en bonne cohérence avec des valeurs publiées pour d'autres acides carboxyliques. Celle correspondant à EuGal²⁺ semble plus élevée, mais la dispersion des données expérimentale dans ce cas ne permet pas la détermination d'une valeur fiable. Les études menées en SLRT ont également mis en évidence des phénomènes complexes d'inhibition de la luminescence de Eu(III) en présence des acides. En effet, le temps de déclin de luminescence du complexe EuPhb²⁺ ($\tau \approx 107 \mu\text{s}$) est du même ordre de grandeur que celui de Eu(H₂O)_n³⁺ ($\tau \approx 110 \mu\text{s}$), alors que la complexation induisant l'exclusion d'une ou plusieurs molécules d'eau de la sphère interne de Eu(III) conduit généralement à une augmentation du temps de déclin de luminescence. De façon similaire, dans le cas de EuProto²⁺, ces phénomènes d'inhibition liés à la complexation par HProto sont encore plus importants qu'avec HPhb, puisque le temps de déclin de luminescence de EuProto²⁺ atteint environ 20 μs .

Une étude en modélisation moléculaire a été menée sur les complexes analogues LaPhb²⁺ et LaGal²⁺, car le La(III) présente l'avantage de ne pas posséder d'électrons-f. Ces calculs quantiques ont mis en évidence un transfert d'électrons dans le cas de LaGal²⁺, qui n'existe pas dans LaPhb²⁺. En revanche, les longueurs de liaison et les charges calculées sur chaque atome sont très proches pour les deux complexes.

Les constantes de formation des espèces EuPhb²⁺ et EuProto²⁺ sont similaires, ce qui signifie que l'ajout d'un groupement phénolique n'influe que très faiblement sur l'intensité de l'interaction. En revanche, les résultats de spectroscopie montrent que les phénomènes de transfert d'énergie dans ces deux complexes ne sont pas les mêmes. Cette méthodologie

pourrait être appliquée à d'autres acides phénoliques de la série dans le but de déterminer l'influence des différentes fonctions chimiques. Afin d'explicitier plus en détail les phénomènes qui se produisent au cours de la complexation par HGal, il pourrait être intéressant de faire des analyses en SLRT en utilisant un milieu contenant des proportions variables en $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ afin d'obtenir des informations sur le nombre de molécules d'eau en sphère interne de Eu(III) au cours de la complexation.

La caractérisation des paramètres physico-chimiques de l'oxyde utilisé a été réalisée par titrages potentiométriques et par suivi de la mobilité électrophorétique. Les données expérimentales de ces deux expérimentations ont ensuite été ajustées à l'aide de modèles de complexation de surface : modèle de la capacité constante (CCM) et de la double couche (DLM) respectivement. Il en ressort que les valeurs du « point d'effet de sel nul » et du « point isoélectrique » diffèrent d'environ une unité, cela pouvant être dû à la présence de deux formes cristallines de l'alumine (α et γ).

Les études de sorption des acides phénoliques sur les sites de surface d' Al_2O_3 doivent être menées dans un milieu au pH contrôlé. L'utilisation d'un tampon pour fixer le pH paraît alors naturelle, dans la mesure où il ne modifie pas les interactions dans le système. Ainsi, nous avons mis en évidence la sorption du tampon morpholinoéthanesulfonate (MES) sur les sites de surface d' Al_2O_3 puisque la présence de ce tampon pH à une concentration de 10 mmol.L^{-1} a conduit à une diminution de la sorption de HPhb et HVan, et dans une moindre mesure, de Eu(III) .

La sorption des acides a été réalisée à pH 5, en faisant varier leur concentration ; puis, pour une concentration donnée en acide, en faisant varier le pH. Les données expérimentales ont été ajustées à l'aide du modèle CCM. La constante de sorption obtenue pour HPhb est plus faible que celle pour HProto, et les quantités d'acide sorbées sont importantes pour les deux acides puisque plus de la moitié des sites de surface disponibles sont occupés. La sorption d'HPhb diminue avec le pH et trois espèces surfaciques ont été prises en compte pour ajuster les données expérimentales. Celle de HProto varie peu, ce qui atteste dans ce cas, de la mise en jeu des groupements phénoliques pour la sorption à pH élevé. Il est également apparu que la sorption de ces acides sur Al_2O_3 favorisait la dissolution de l'oxyde.

A pH 5, cette étude a montré que la sorption d'HGal se faisait sur deux sites de surface. Pour cet acide, l'influence du pH n'a pas pu être analysée sur une large gamme de pH en raison de la dégradation irréversible de cette molécule au delà de pH 6,5.

Finalement, au cours de cette thèse, deux systèmes ternaires ont été étudiés : Eu(III)/HPhb/Al₂O₃ et Eu(III)/HProto/Al₂O₃. Il en ressort dans les deux cas que la sorption de l'acide phénolique sur les sites de surface d'Al₂O₃ est légèrement supérieure dans le système ternaire que dans le système binaire acide/Al₂O₃ correspondant.

La quantité d'Eu(III) sorbée dans le cas du système ternaire Eu(III)/HPhb/Al₂O₃ est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans le système binaire Eu(III)/Al₂O₃. Néanmoins, la spéciation de Eu(III) est modifiée, et un complexe synergique, impliquant les trois entités (Eu(III), HPhb et le sites de surface d'Al₂O₃) a pu être mis en évidence.

Dans le cas du système ternaire Eu(III)/HProto/Al₂O₃, la quantité d'Eu(III) sorbée augmente légèrement pour les concentrations en acide les plus élevées. L'ajustement des données expérimentales avec le modèle CCM a montré que la prise en compte d'une espèce de surface correspondant à la sorption du complexe EuProto²⁺, pourrait permettre d'expliquer cette augmentation, mais aucune constante ne peut être proposée. En raison du déclin de luminescence rapide en présence de HProto, la SLRT n'a pas permis d'obtenir de nouvelles informations quant à la spéciation de Eu(III) dans un tel milieu.

Afin de compléter ce travail, il serait intéressant de déterminer l'influence du pH sur les interactions présentes dans les systèmes ternaires. La méthodologie employée pourrait également être élargie à d'autres composés, notamment le catéchol, afin de déterminer l'influence des deux fonctions phénoliques adjacentes dans HProto, ou à des acides phénoliques contenant de nouveaux substituants afin de mieux appréhender la complexité des substances humiques, mais aussi à d'autres minéraux (oxydes de fer, silice, argiles...) pour se rapprocher des conditions réelles. Enfin, l'utilisation d'autres techniques analytiques permettrait apporter un éclairage complémentaire à ce travail, par exemple, l'ATR-FTIR (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier à réflexion totale atténuée), pourrait fournir des informations structurales sur les espèces sorbées et permettrait notamment de déterminer la denticité des complexes de surface formés et le(s) groupement(s) impliqué(s) pour la sorption.

ANNEXE 1

Détails et protocoles pour les modifications de capillaires testés.

1-MODIFICATION DYNAMIQUE

La modification dynamique de l'écoulement électro-osmotique peut se réaliser, d'une part, par une percolation du capillaire avec le modificateur avant l'analyse afin d'agir sur la charge de surface du capillaire, et d'autre part, s'il ne présente pas d'effet rémanent à la surface du capillaire, par l'ajout éventuel de ce modificateur dans l'électrolyte de séparation. Les additifs utilisés pour inverser l'écoulement sont les cations métalliques divalents, les ions alkylammonium et les alkylamines, les polymères cationiques et les tensio-actifs. Parmi eux, certains permettent de réduire la charge de surface par interaction avec les groupements silanol, et d'autres recouvrent la surface du capillaire de façon à réduire, voire inverser, l'écoulement électro-osmotique. La concentration de modificateur, et la concentration en contre-ion, sont des paramètres importants à contrôler car elles conditionnent la stabilité de la modification et l'amplitude de l'écoulement électro-osmotique créé. Il est à noter que dans le cas des modifications dynamiques, il est théoriquement possible de régénérer les groupements silanol de surface par percolations successives d'acide et/ou de soude concentrés.

Dans cette étude, l'utilisation d'un modificateur dynamique ne présentant pas d'effet rémanent (par exemple le TTABr (bromure de tétradécyltriméthylammonium)) n'est pas adaptée. En effet, ce modificateur doit être présent dans l'électrolyte de séparation, augmentant les risques d'interaction avec les analytes, notamment avec les particules d' Al_2O_3 . En effet, à pH 5,5, les particules d' Al_2O_3 sont majoritairement chargées positivement, mais il subsiste des sites négatifs qui pourraient être masqués par les molécules de modificateur, ce qui changerait l'état initial des systèmes et rendrait délicate l'interprétation des résultats.

2-MODIFICATION SEMI PERMANENTE

Le principe est également de masquer les groupements silanol de la paroi du capillaire par percolation du modificateur dans le capillaire avant l'analyse, en jouant sur un effet rémanent de ce dernier pendant l'analyse. Dans le but d'inverser le sens de l'écoulement, le modificateur est percolé dans le capillaire de façon régulière pour former une double couche stable et répétable sur les parois du capillaire – avant chaque analyse ou plusieurs fois par jour selon les modificateurs. Il n'est pas présent dans l'électrolyte de séparation.

Dans cette étude, les deux modificateurs semi-permanents utilisés sont le DDABr (bromure de didodécyldiméthylammonium) avec une concentration de l'ordre de $0,1.10^{-3}$ mol.L⁻¹ et le polybrène (bromure d'hexadiméthrine) avec une concentration comprise entre 0,3% et 3% en masse dans l'eau. Les électrophérogrammes obtenus avec le DDABr sont présentés dans le corps du texte du chapitre 2, Figures 4, 5, 7 et 8. Les électrophérogrammes obtenus avec le polybrène sont comparables à ceux obtenus avec le DDABr mais la modification est moins robuste.

3-MODIFICATIONS PERMANENTES

Il s'agit cette fois de modifier le capillaire de façon irréversible par création de liaisons covalentes entre les groupements silanol de la surface et le modificateur. Il est à noter que le capillaire ainsi modifié est ensuite plus fragile chimiquement et la fenêtre de détection UV ne peut être réalisées en découpant la gaine de polyimide par chauffage mais en utilisant une lame pour enlever la gaine de protection. La stabilité du greffage est à vérifier régulièrement en contrôlant l'absence d'écoulement électro-osmotique avec par exemple la « méthode de Vigh » (Williams & Vigh, 1996).

-Les polymères préparés au laboratoire dans cette étude sont les suivants : hydroxypropylcellulose (HPC) (Shen & Smith, 1999), Polyvinyl alcool (PVA) et polyacrylamide linéaire (LPA) (Hjerten, 1985). Dans le cas des greffages au HPC et PVA, le polymère percole dans le capillaire avant d'être chauffé sous un flux d'azote pour éviter les bouchages. Le protocole de greffage pour le LPA diffère des deux autres car il s'agit d'une polymérisation radicalaire *in situ* dans le capillaire. Des capillaires commerciaux ont également été testés : les références Beckman Coulter eCAP N-CHO (qui correspond au PVA) et eCAP Neutral (qui correspond au polyacrylamide). La Figure A1-1 présente les structures des capillaires commerciaux fournis par Beckman Coulter.

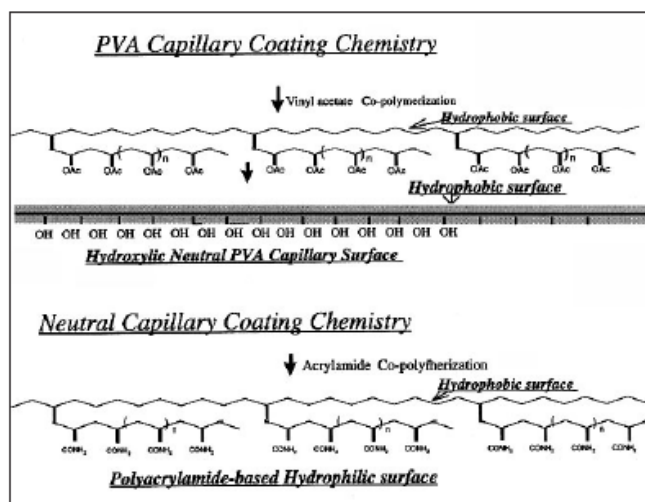


Figure A1-1: Structures chimiques des greffages de types PVA et LPA fournies par Beckman coulter.

4-MODIFICATIONS DITES « MULTI COUCHES »

Elles consistent à ajuster l'intensité de l'écoulement électro-osmotique par superposition de plusieurs couches de polymères comme par exemple le polybrène et le sulfonate de polyvinyle. Ce processus a pour but d'améliorer la stabilité de l'écoulement. Ces modificateurs ont été envisagés au cours de cette étude pour réduire l'écoulement électro-osmotique en vue d'une étude en mode frontal. La Figure A1-2 présente l'électrophérogramme obtenu pour le marqueur neutre (DMSO) pour une modification à 5 couches successives de polybrène et de sulfonate de polyvinyle, avec les concentrations de 1% en masse dans l'eau. Le pic correspondant au marqueur neutre possède une absorbance négative car la méthode de détection utilisée ici est l'UV-indirecte (présence de créatinine dans l'électrolyte). Le pic obtenu est fin mais l'écoulement électro-osmotique demeure trop élevé (mobilité électroosmotique $\mu_{ep} = -52,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) pour permettre l'étude du système Eu(III)/Al₂O₃ en mode frontal.

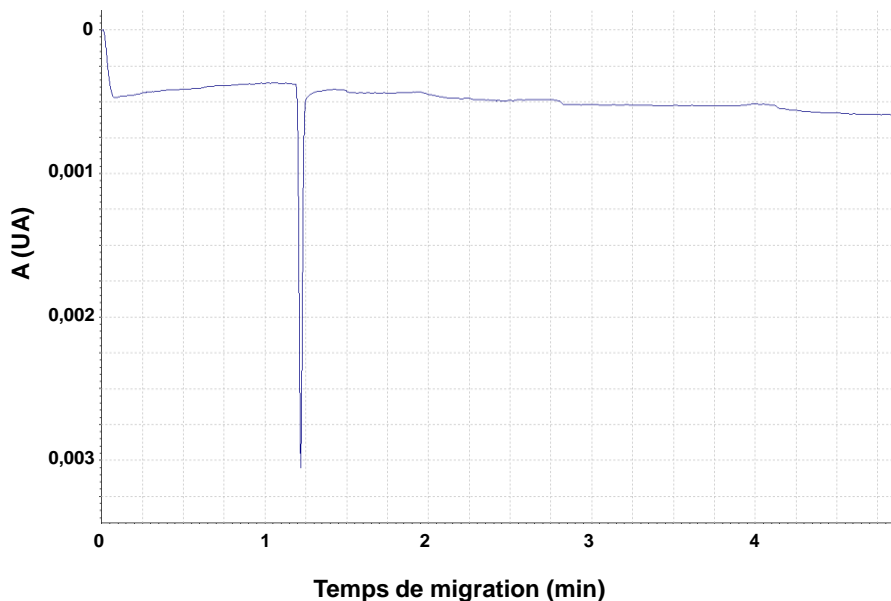


Figure A1-2 : Electrophérogramme du DMSO (marqueur neutre) obtenu avec un capillaire modifié multi-couches. Capillaire de dimensions $50\ \mu\text{m} \times 39\ \text{cm}$ (détection à 29 cm) en silice vierge modifié par une alternance de 5 couches (polybrène (PB) 1 % dans l'eau et de sulfonate de polyvinyle (PVS) 1 % dans l'eau) : PB / PVS / PB / PVS / PB. Electrolyte de séparation : $[\text{MES}] = 41.8\ \text{mmol.L}^{-1}$ / $[\text{CREA}] = 45\ \text{mmol.L}^{-1}$, $I = 8,7\ \text{mmol.L}^{-1}$, pH 5,5. Tension de séparation : - 30 kV. Echantillon : DMSO (0,1 % dans l'électrolyte de séparation). Injection : 0,6 PSI / 6 s. Détection UV à 214 nm.

Références:

- Hjerten, S., 1985. High performance electrophoresis elimination of electroendosmosis and solute adsorption. *Journal of Chromatography* 347, 191-198.
- Shen, Y., Smith, R.D., 1999. High resolution capillary isoelectric focusing of proteins using highly hydrophilic-substituted cellulose-coated capillaries. *Journal of Microcolumn Separations* 12, 135-141.
- Williams, B.A., Vigh, C., 1996. Fast, accurate mobility determination method for capillary electrophoresis. *Analytical Chemistry* 68, 1174-1180.

Appendix 2: pKa determinations of 4-hydroxybenzoic acid and 3,4-dihydroxybenzoic acid

The pKa values of two phenolic acids, namely parahydroxybenzoic (4-hydroxybenzoic acid, HPhb) and protocatechuic acids (3,4-dihydroxybenzoic acid, HProto), were determined using potentiometric and/or spectroscopic titrations.

Experimental section

Preparation of samples. All solutions were prepared using freshly purified water delivered by a Thermo EASYPURE II (Saint Herblain, France). HPhb, HProto and NaCl were purchased from Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France).

Spectroscopic titration of HPhb. 10 mL samples of HPhb (3×10^{-5} mol.L⁻¹) dissolved in NaCl 0.01 mol.L⁻¹ were prepared and the pH was adjusted (from 2 to 8) by adding drops of freshly prepared NaOH or HCl 1 mol.L⁻¹. The pH was measured using a combined glass electrode (Mettler-Toledo, Viroflay, France) connected to a Seven Easy S20 Mettler-Toledo pH meter. The electrode was calibrated using three commercial buffer solutions (pH 4.01, 7.01, 10.00, Mettler-Toledo). Absorbance spectra were recorded in a 1 cm quartz cuvette using a UV2550PC-CE Shimadzu Spectrophotometer at room temperature between 200 and 600 nm. pK_a was determined using absorbance at 256 nm, which is the maximum at pH 2. Equation (1) was used to fit the data and to determine pK_a.

$$A_{(256)} = (\epsilon_{(AH, 256)} [H^+] + \epsilon_{(A^-, 256)} K_a) \quad (1)$$

where $A_{(256)}$ is the absorbance measured at 256 nm, L is the path length (1 cm), C is the acid concentration, $\epsilon_{(AH, 256)}$ is the extinction coefficient of the acidic form (determined at pH 2) and $\epsilon_{(A^-, 256)}$ is the extinction coefficient of the basic form (determined at pH 8).

Potentiometric titrations. Potentiometric titrations were performed using a Titrand 809 computer-controlled system equipped with 10 mL burettes and pH-meter (Metrohm, Villebon, France) under N₂ atmosphere, in an appropriate vessel equipped with a magnetic stirrer at an acid concentration of 2.5×10^{-2} mol.L⁻¹ in 0.01 mol.L⁻¹ NaCl. The electrode was calibrated using four buffer solutions (pH 1.68, 4.01, 7.01, 10.00). Titrations were performed by adding

small volumes of 0.1 mol.L^{-1} NaOH, and pH was recorded as a function of the amount of titrant added to the solution.

Results

UV-vis spectra of HPhb as a function of pH are given in Figure A2-1. Three isosbestic points are present ($\lambda_1 = 207 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 220 \text{ nm}$, $\lambda_3 = 248 \text{ nm}$) which evidences only 2 species in the solution, i.e., the acidic and basic forms of the molecule. Upon increasing pH, the maximum of absorbance is shifted toward smaller wavelengths.

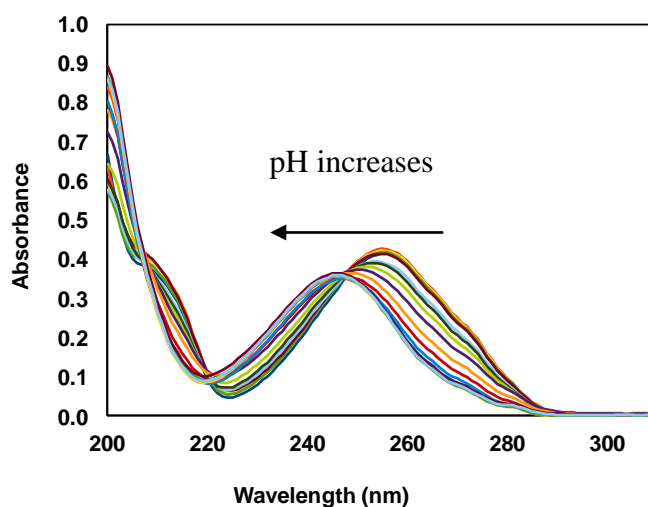


Figure A2-1: UV-vis spectra of HPhb as a function of pH ($I = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HPhb}] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 2 (orange line) to 8 (blue line))

Figure A2-2 shows the absorbance at 256 nm and the fitted curve determined by minimizing the sum of squares between data and calculated values using equation (1) as a function of pH. The determined value of pKa is 4.48.

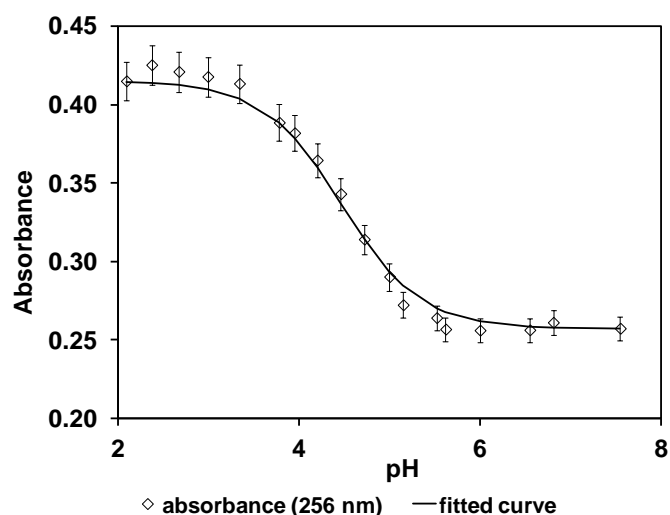


Figure A2-2 : Determination of pKa value with the absorbance at 256 nm (experimental conditions, see Figure A2-2), diamonds: experimental data, plain line: fitting curve equation (1)

The results of potentiometric titrations and corresponding fitted curves for HPhb and HProto are given on Figure A2-3 and Figure A2-4, respectively. A summary of experimental conditions and determined pKa values is reported in Table A2-1.

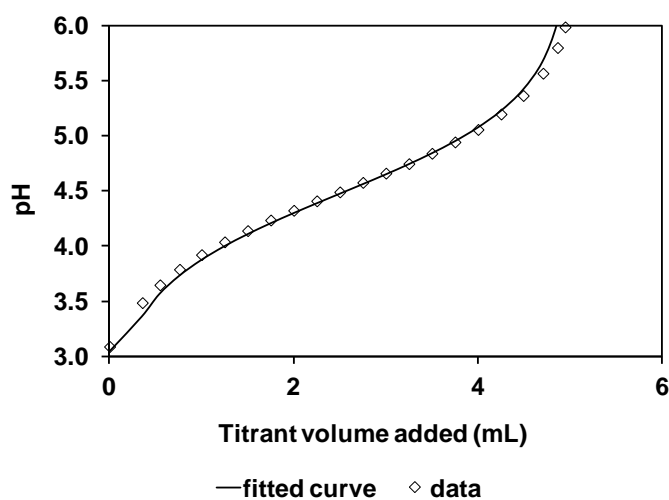


Figure A2-3: Potentiometric titration of HPhb. Experimental data: open diamonds, titrated volume: 20 mL, $[HPhb] = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $I = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl, titrant: NaOH 0.1 mol.L^{-1}). Plain line: fitting curve

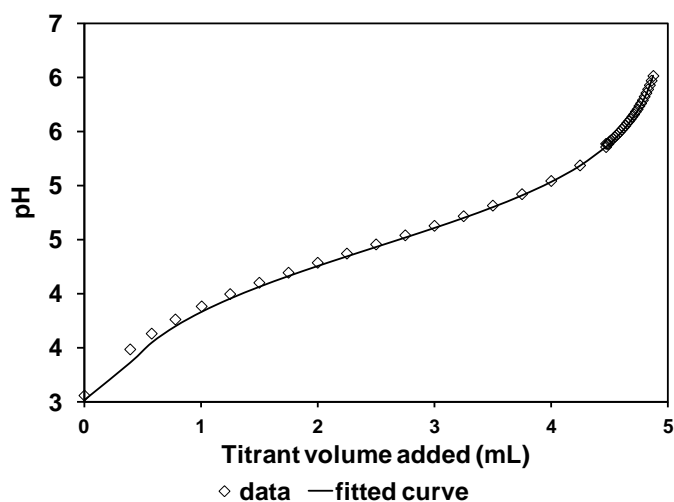


Figure A2-4 : Potentiometric titration of HProto. Experimental data (open diamonds) titrated volume 20mL, $[HProto] = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $I = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl. Titrant: NaOH 0.1 mol.L^{-1} . Plain line: fitting curve

Table A2-1: Experimental conditions and determined pKa values

Acid	potentiometry	Spectroscopy	published data
HPhb	$[HPhb] = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $[NaOH] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ $pK_a = 4.48 \pm 0,04$ $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$	$[HPhb] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ $[NaOH] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ $pK_a = 4.48 \pm 0, 04$ $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$	$4.58 \{ \text{Strobel, 2001 \#122} \} (I = 0)$ $4.38 \{ \text{Erdemgil, 2007 \#89} \} (I = 0.1 \text{ mol.L}^{-1})$
HProto	$[HProto] = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $[NaOH] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ $pK_a = 4.45 \pm 0,07$ $I = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$	Not performed	$4.49 \{ \text{Strobel, 2001 \#122} \} (I = 0)$ $4.38 \{ \text{Erdemgil, 2007 \#89} \} (I = 0.1 \text{ mol.L}^{-1})$

From Davies equation (2), valid for $I < 0.3 \text{ mol.L}^{-1}$, pKa increases as a function of ionic strength.

$$\log K = \log K^\circ - \Delta z^2 A \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2 I \right)$$

$$pK_{a0} = pK_a + \Delta z^2 A \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2 I \right) \quad (2)$$

where pK_{a0} is pKa for infinite dilution, I is ionic strength (mol.L^{-1}), $A=0.509$ and here $\Delta z^2 = 2$

Thus the obtained values are consistent with otherwise published data {Erdemgil, 2007 #89; Strobel, 2001 #122}.

Annexe 3: Montage expérimental utilisé pour la thèse pour les analyses de spectroluminescence laser à résolution temporelle (SLRT)

Le montage utilisé au cours de cette thèse est présenté schématiquement sur la Figure A3-1. L'échantillon à analyser est placé dans une cuve à quatre bords polis et soumis à une excitation par un faisceau laser. Ce dernier est généré par une succession de montage optique. Le laser de pompe est de type Nd : YAG. Il est alimenté par des lampes flash émettant à 1065 nm. Des cristaux doubleur et tripleur de fréquence en sortie du laser de pompe permettent d'obtenir des longueurs d'onde de 532 nm et 355 nm par pulse de 10 ns. L'énergie en sortie du laser de pompe est d'environ 170 mJ. Un miroir semi-réfléchissant ne renvoie dans un oscillateur paramétrique optique (OPO) que la longueur d'onde 355 nm. L'OPO permet, grâce à un système optique complexe de ne sélectionner qu'une longueur d'onde pour exciter l'échantillon. Dans cette thèse, la longueur d'onde choisie était 394,80 nm, correspondant à l'excitation de Eu(III) dans la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. En sortie de l'OPO, le faisceau est focalisé dans l'échantillon par une lentille convergente. Un joule-mètre placé derrière la cuve permet de contrôler en temps réel l'énergie laser incidente (dans la mesure où l'échantillon n'absorbe pas l'énergie incidente). En sortie de l'OPO, en absence d'échantillon, l'énergie mesurée par le joule-mètre varie entre 0,7 et 1,7 mJ. La valeur de l'énergie est relevée avant et après chaque acquisition pour effectuer une normalisation. En cas de variation trop importante de l'énergie laser incidente entre le début de l'acquisition et la fin, l'acquisition est refaite.

Sous l'effet de l'excitation par le faisceau laser, l'échantillon émet de la luminescence, de façon isotrope, qui est mesurée par un système de détection, placé orthogonalement par rapport au faisceau incident, de façon à s'affranchir de ce dernier. Le système de détection est composé d'un monochromateur et d'une caméra CCD synchronisée sur les impulsions du laser par l'intermédiaire d'un contrôleur. L'acquisition de spectres de fluorescence successifs avec des retards croissants par rapport au tir du laser (délai d'acquisition) permet de suivre le déclin de luminescence.

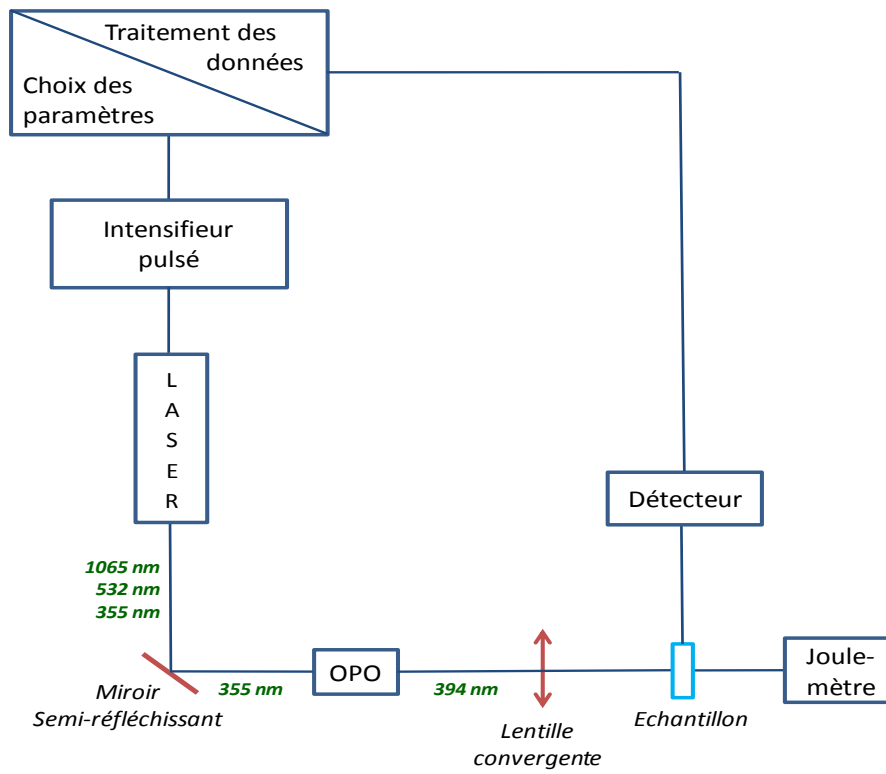


Figure A3-1 : Montage expérimental de l'analyse SLRT

Annexe 4: Description de l'oxyde d'aluminium utilisé dans cette thèse

Les particules d'alumine utilisées dans cette thèse ont été fournies par Alfa Aesar (référence 10459). Selon les certificats fournis par Alfa Aesar, elles sont composées de 80 à 95% d'alumine γ et de 5 à 20% d'alumine α . Après mise en suspension selon le protocole décrit dans les parties expérimentales de la thèse, le diamètre hydrodynamique des particules est 250 nm (déterminé avec la PCS). La surface spécifique donnée par le fournisseur (sur 2 lots différents) est 110 m²/g. Cela est relativement élevé en comparaison aux surfaces spécifiques trouvées plus généralement pour l'alumine. En effet, on peut estimer la surface spécifique avec la relation : $S = \frac{3}{\rho R}$ où R est le rayon de la particule (m) et ρ la densité, elle vaut 3.965 kg.m⁻³. En première approximation, en considérant des grains sphériques et non agrégés, $S \approx 8$ m².g⁻¹. La surface spécifique déterminée par le fournisseur est donc nettement supérieure au calcul théorique. Cela montre que des interstices existent dans cette alumine (rugosité et porosité) et pose des questions quant à la surface réellement accessible aux ligands sorbés. Après quelques heures sous agitation, les particules ont tendance à s'agréger et la surface des particules subit également des altérations (transformations vers des phases plus stables type bayerite ou boehmite). Ainsi, la surface spécifique est modifiée d'autant.

Etude des interactions entre Eu(III) et des particules d'Al₂O₃ en présence d'acides phénoliques

Dans le cadre de la compréhension des mécanismes de pollution environnementale par les éléments radioactifs, ce travail de thèse s'est intéressé aux interactions existant dans des systèmes comprenant les trois entités europium(III) (pris comme analogue des actinides Am(III) et Cm(III)), acides phénoliques (produits de dégradation de la lignine et antifongiques présents naturellement dans les sols) et l'alumine (représentatif des sites de surface présents dans l'environnement). Différents niveaux d'analyse ont été employés pour cette étude ; l'échelle macroscopique – par la quantification de l'adsorption de Eu(III) et/ou des acides phénoliques sur la surface – et l'échelle microscopique – par l'étude de l'environnement chimique de Eu(III) par spectroluminescence laser à résolution temporelle (SLRT). Au préalable, les systèmes binaires, c'est à dire des systèmes contenant deux des trois entités citées précédemment, ont été étudiés. Ainsi, les constantes de complexation de Eu(III) par trois acides phénoliques (acides 4-hydroxybenzoïque, 3,4-dihydroxybenzoïque et 3,4,5-trihydroxybenzoïque) ont été déterminées par SLRT et une étude en modélisation moléculaire (DFT) a été réalisée sur des systèmes analogues La(III)-acides. La sorption des trois acides sur les sites aluminol a été modélisée à l'aide de modèles de complexation de surface. Les analyses menées sur deux systèmes ternaires (acides 4-hydroxybenzoïque, 3,4-dihydroxybenzoïque) ont mis en évidence une synergie pour la sorption de Eu(III) par ces acides sur Al₂O₃. Une empreinte spectrale d'un complexe ternaire a été isolée dans le cas du système Eu(III)/acide 4-hydroxybenzoïque/Al₂O₃.

Mots clés : Surface minérale, radionucléide, acide phénolique, spéciation, modélisation

Study of the interactions between Eu(III) and Al₂O₃ particles in the presence of phenolic acids

In the framework of environmental pollution by radionuclides, this work was focused on the interactions occurring in systems containing europium(III) – as a chemical analogue for the actinides Am(III) and Cm(III) –, phenolic acids – lignin degradation products and antifungi, naturally occurring in soils –, and alumina –representative of sorption sites found in the environment. This study was conducted at different scales of description: the macroscopic scale – to quantify Eu(III) and/or phenolic acids adsorption onto the mineral surface –, and the microscopic scale – to study the chemical environment of Eu(III) using Time-Resolved Luminescence Spectroscopy (TRLS). First, the binary systems, i.e. systems containing only two entities among the three previously cited, were characterized. Complexation constants of Eu(III) by three phenolic acids (4-hydroxybenzoic, 3,4-dihydroxybenzoic, and 3,4,5-trihydroxybenzoic acids) were determined and quantum calculations (DFT) were carried out on La(III)-acid complex analogues. Sorption of the acids onto aluminol sites was modelled using surface complexation concepts. Analyses of two ternary systems (containing 4-hydroxybenzoic and 3,4-dihydroxybenzoic acids) revealed synergistic processes for Eu(III) and phenolic acids sorptions onto Al₂O₃. A spectral fingerprint of ternary complex involving Eu(III)/4-hydroxybenzoic acid/Al₂O₃ surface sites was evidenced.

Key words: Mineral surface, radionuclides, phenolic acid, speciation, modelling
